

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann

Göttingen

und

Wilhelm Biltz

Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 4. November 1930

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
WILHELM BILTZ-Hannover u. Göttingen: Über Molekular- und Atomvolumina. 29. Drei Ordnungsprinzipien des Volumensatzes der festen Stoffe. Mit einer Figur im Text. (18. Juli 1930.)	321
WILHELM BILTZ, WERNER FISCHER und ELISABETH WÜNNENBERG-Hannover u. Göttingen: Über Molekular- und Atomvolumina. 30. Die Tieftemperaturvolumina der kristallisierten Stickstoffoxyde. Mit 3 Figuren im Text. (18. Juli 1930.)	351
A. KURTENACKER und K. MATEJKA-Brünn: Über die Darstellung von Tetra- und Trithionat aus Thiosulfat und schwefliger Säure. Mit einer Figur im Text. (3. September 1930.)	367
F. KRAUSS und H. STEINFELD-Braunschweig: Über die Herstellung von reinen Rheniumverbindungen. (4. August 1930.)	385
G. JANTSCH und N. SKALLA-Graz: Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden. IV. Über Samarium(II)jodid und den thermischen Abbau des Samarium(III)jodids. Mit 4 Figuren im Text. (19. September 1930.)	391
G. TAMMANN-Göttingen: Zur Molekularkinetik im Erweichungsgebiet der Gläser. Mit einer Figur im Text. (18. September 1930.)	406
H. v. WARTENBERG und GERTRUD KLINKOTT-Danzig: Die Bildungswärme von Fluoroxyd. Mit 3 Figuren im Text. (26. September 1930.) . .	409
N. A. PUSCHIN und P. S. TUTUNDŽIĆ-Belgrad: Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumpererrhenat. (27. September 1930.)	420

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- Z. KARAOGLANOV und B. SAGORTSCHEV: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen I. Die Reaktion zwischen Bleichlorid und Ammoniumchromat. (14. Oktober 1930.)
- G. v. HEVESY und E. CREMER: Über die Sulfate des Zirkoniums und Hafniums. (16. Oktober 1930.)
- S. LIEPATOFF und L. KOROBOWA: Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide. I. Über Hydratation lyophyler Kolloide. (16. Oktober 1930.)
- S. LIEPATOFF und L. KOROBOWA: Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide. II. Zur Theorie der Makro- und Mikro-Synthese. (16. Oktober 1930.)
- K. RUTHARDT: Spektralanalytische Untersuchungen. IX. Mitteilung. Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Strontium in Calcium. (17. Oktober 1930.)
- S. TAMARU und H. SAKURAI: Stannite des Calciums, Strontiums und Bariums. (19. Oktober 1930.)
- S. TAMARU und Y. TANAKU: Thioxystannite des Calciums, Bariums und Strontiums. (19. Oktober 1930.)
- E. DITTLER und H. HUBER: Über eine neue Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Wassermengen in Silikaten. (19. Oktober 1930.)
- E. MÜLLER und J. KNÖFEL: Über die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf Salze der Erdalkalimetalle. I. Einwirkung auf Calciumphosphate. (23. Oktober 1930.)
- E. MÜLLER und W. LUBBERGER: Über die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf Salze der Erdalkalimetalle. II. Einwirkung auf Erdalkalisilikate. (23. Oktober 1930.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Über Molekular- und Atomvolumina. 29.¹⁾

**Drei Ordnungsprinzipien
des Volumensatzes der festen Stoffe**

Von WILHELM BILTZ

Mit einer Figur im Text

Eine Zusammenfassung der neuen Erfahrungen über die gesetzmäßige Raumbeanspruchung der Bestandteile fester Stoffe wurde 1926 der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen vorgelegt.²⁾ Weil die Kenntnis dieser Abhandlung für das Verständnis der folgenden nötig ist, ihr Inhalt aber in der Referatenliteratur nahezu unbeachtet blieb und Fachgenossen, die am Thema interessiert sind, ihr Bedauern geäußert haben, daß sie ihnen nicht bekannt wurde, scheint es nützlich, jetzt beim Beginne einer neuen Publikationsfolge auf die Sachlage zurückzukommen. Dabei soll es sich aber nicht um einen vollständigen Neudruck der genannten Mitteilung handeln. Denn der Inhalt des Kapitels V der Abhandlung ist inzwischen bereits in erweiterter Form in den Annalen der Chemie³⁾ veröffentlicht worden und wird durch einige Arbeiten, die jetzt in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen, ergänzt und gesichert. Auch der Inhalt der übrigen Kapitel hat durch Untersuchungen, die inzwischen publiziert sind⁴⁾ oder um deren Veröffentlichung es sich eben jetzt handelt, Ergänzungen erfahren. Deswegen erscheint es statt einer ausführlichen Wiedergabe des früheren Textes ratsamer, mit ausgewählten, z. T. mehr erläuternden, als beweisenden Beispielen eine kurze Präzision dessen zu versuchen, was an allgemein Gültigem in der früheren Darstellung implizit ge-

¹⁾ Abhandlung 28 vgl. L. u. W. KLEMM, Z. phys. Chem. A., z. Z. im Druck.

²⁾ W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl., 16. Juli 1926. Unsere ersten Arbeiten über das Thema erschienen 1923; vgl. W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 34; 130 (1923), 116.

³⁾ W. BILTZ, Ann. 453 (1927), 259.

⁴⁾ Eine Bibliographie des Volumensatzes ist am Schlusse dieser Abhandlung gegeben.

geben war, und einiges Neue zuzufügen. Dabei ist natürlich die Hoffnung, es möchte die im Gange befindliche Auswertung des seit 1926 geförderten, noch nicht publizierten Versuchsmaterials und die ausgiebigere Berücksichtigung von Literatur zu einer weiteren Sicherung und Klärung auch desjenigen beitragen, was im nachstehenden noch als vorläufig gelten muß und noch Plan- und Fragestellung ist.

Nach AVOGADRO sind die Molekularvolumina aller Gase gleich. Für Flüssigkeiten von geeigneter Vergleichstemperatur gilt nach H. KOPP das Prinzip der Additivität. Die Gültigkeit dieses Prinzips war indessen nach KOPP einzuschränken durch das Prinzip der konstitutiven Beeinflussung. Man könnte nun vielleicht von vornherein erwarten, daß bei Kristallen in noch höherem Maße eine etwaige allgemeingültige Raumbeziehung durch die stoffliche Eigenart der Gitterbestandteile verschleiert, also eine besonders starke Abstraktion von den festen Stoffen der Wirklichkeit zu den idealen festen Stoffen nötig wird. Unter diesem Eindrucke hatte man es bis vor kurzem aufgegeben, die z. T. schon aus den ersten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts stammenden, insbesondere auf H. SCHROEDER zurückgehenden Ergebnisse weiter zu verfolgen. Indessen ist diese Zurückhaltung unberechtigt, wenn man den geeigneten Vergleichszustand wählt und als solcher kommt nur der am absoluten Nullpunkte in Frage. Im Nullpunkte befinden sich, wie GULDBERG zeigte, die Stoffe in übereinstimmenden Zuständen, und sowohl von seiten der Thermodynamik (NERNST), wie von seiten der Gittertheorie (BORN) ist die Vergleichbarkeit des gasförmigen Zustandes mit dem festen Zustande im Nullpunkte betont worden; denn in beiden Extremen liegen Grenzfälle vor, dort solche des zweiten Hauptsatzes, hier Grenzfälle der Dichte und der molekularen Ordnung.

Zur Ermittlung der Nullpunktsvolumina bediente man sich zunächst der bekannten Extrapolationsverfahren nach GULDBERG, LORENZ, VAN LAAR u. a. Indessen hat das, abgesehen von der u. U. recht großen Unsicherheit in der Methode, sein grundsätzliches Bedenken; denn dem Wesen der Sache nach betreffen die Nullpunktsdichten, wie man sie bei den genannten Verfahren aus Flüssigkeitsdichten findet, ebenfalls nur die Flüssigkeiten im unterkühlten Zustande, aber nicht die Kristalle. Die Raumbeanspruchung der Stoffe in amorphem und in kristallisiertem Zustande ist aber im allgemeinen keineswegs gleich. Im einzelnen hat sich freilich nicht selten ergeben, daß das Rechnen mit den extrapolierten Flüssigkeitsdichten nicht zu gewagt war, und daß diese vorläufigen Werte bisweilen in über-

raschender Weise durch Messungen von Tieftemperaturdichten an Kristalliten bestätigt wurden:

	Nullpunktsvol. für Flüssigkeiten extrapoliert	Nullpunktsvol. durch Messung an tieftemperierten Kristallen ermittelt
Cl	16,5 (GULDBERG, HERZ)	16,4
Br	19,2 (nach HERZ gemittelt)	19,2
CO ₂	25,3 (aus $d_{kr.}$)	25,9
NH ₃	19,2 (aus $d_{kr.}$)	19,7

Zur Bestimmung der Nullpunktsvolumina durch Messung von Tieftemperaturdichten an Kristallen bediente man sich bei -253° (W. HEUSE, Phys.-Techn. Reichsanst.) und zwischen Zimmertemperatur und -195° (Arbeiten des hannoverschen Laboratoriums) des gasvolumetrischen Verfahrens, wie das bereits HENGLEIN getan hatte. Bei der Extrapolation dieser Werte bis zum Nullpunkte ist es von entscheidendem Vorteil, daß im Tieftemperaturgebiete die Ausdehnungskoeffizienten im selben Maße, wie die spezifischen Wärmen, also sehr stark abnehmen (GRÜNEISEN); sie können also für praktische Näherungszwecke bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs gegen die Messungsfehler oft ganz vernachlässigt und bei der des siedenden Stickstoffs ohne große Unsicherheit berücksichtigt werden. Viele Stoffe, die sehr hoch schmelzen, können bei Volumbetrachtungen nach einer ebenfalls von GRÜNEISEN gegebenen Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur als in einem Zustande befindlich betrachtet werden, der dem am Nullpunkte nahe kommt. Für Stoffe ähnlicher Art, deren Ausdehnungskoeffizienten unwesentlich voneinander verschieden sind, kann man für Zwecke des relativen Vergleichs oft Dichtemessungen benutzen, die bei Raumtemperatur vorgenommen worden sind. Anderenfalls wird man sich, nachdem nunmehr für eine ziemlich große Zahl von Stoffen die Ausdehnungskoeffizienten bekannt und in gewisse Regeln gebracht sind, oft auch ohne besondere Tieftemperaturdichtemessungen mit einer überschläglichen Berechnung der Nullpunktsdichten helfen können.

Einige seltene Fälle gibt es, in denen, wie es scheint, bei der Raumdefinierung die Bezugnahme auf den absoluten Nullpunkt noch nicht den Ansprüchen genügt, nämlich dann nicht, wenn mit der lockernden Wirkung einer merklichen Nullpunktsenergie zu rechnen ist. Etwas derartiges liegt nach WOHL u. a. beim Wasserstoff und Helium vor und es mag sein, daß auch das abnorm hohe Nullpunktsvolumen des Methans hierauf zurückzuführen ist.

Auf die Technik der Messungen einzugehen, ist hier nicht beabsichtigt; näheres findet sich in den am Schlusse zitierten Abhandlungen. Zusammenfassend schilderte ich unsere Technik 1927 in einem Vortrage vor einer Versammlung nordwestdeutscher Chemie-
dozenten.¹⁾ Über die Kontrolle und Ergänzung pyknometrischer Messungen durch Röntgenuntersuchungen berichtete aus unserem Institute K. MEISEL.²⁾ Nur auf einen Umstand möchte ich nochmals mit besonderem Nachdruck hinweisen, weil durch dessen Außerachtlassen Messungen, denen im übrigen die größte chemische und physikalische Sorgfalt gewidmet ist, ganz entstellt werden können: es ist dies das Auftreten der Pseudovolumina. Von der Entwässerung der Zeolithe her ist geläufig, daß das ursprüngliche Volumen zunächst trotz Entzuges von Wasser erhalten bleibt.³⁾ Aber auch die Erscheinung, daß bei der Herstellung eines Präparates durch Vergasen eines Bestandteiles (Abbau von Hydraten, Ammoniakaten, Pyridinverbindungen) das Volumen des Ausgangsmaterials nicht oder nicht in dem Maße schwindet, wie es dem Verluste an Substanz entspricht, ist nicht selten. In allen solchen Fällen ist bei der Beurteilung der Dichtemessungen große Vorsicht am Platze und nach Möglichkeit eine Kontrolle der Messungen nach verschiedenen Methoden (gasvolumetrisch, mit verschiedenen Sperrflüssigkeiten, nach verschieden ausgiebiger Vorbehandlung durch Tempern u. a.).

Im folgenden wird die Raumchemie der Kristalle nach drei Prinzipien geordnet: dem Prinzip der Additivität, dem Prinzip der Volumbeeinflussung durch Anordnung und Bindungsart der Atome (Prinzip der konstitutiven Beeinflussung) und dem Prinzip der Gleichräumigkeit. Im Anhang I und II wird des Postulates von der Erhaltung polymorpher Modifikationen in Verbindungen und des Zusammenhanges zwischen Atom-
bau und Atomvolumen gedacht. Anhang III enthält ein Literaturverzeichnis.

Keines der drei Prinzipien ist neu. Wie aus der älteren Geschichte der Raumchemie, die man W. OSTWALD⁴⁾ verdankt, hervorgeht, war außer den in diesem Zusammenhange allgemein bekannten Autoren,

¹⁾ W. BILTZ, Z. angew. Chem. 41 (1928), 29.

²⁾ Festschrift zum 50. Geburtstage von W. BILTZ, als Manuskript erschienen 1927.

³⁾ W. BILTZ mit F. SPECHT, Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1926), 10.

⁴⁾ W. OSTWALD, Lehrb., 2. Aufl. I, (1891), 838.

H. KOPP und H. SCHROEDER, vornehmlich AMMERMÜLLER beteiligt, der 1839 die ersten Beispiele von Gleichräumigkeit fand, und als Vorläufer der heutigen Gittertheorie von BORN ist die von NORDENSKJÖLD aus dem Jahre 1857 zu nennen, deren Ansatz dem gegenwärtig gültigen weitgehend gleicht, aber begreiflicherweise in der Entwicklung stecken bleiben mußte.

Hinsichtlich der Begriffsbildung und der Terminologie, die im vorstehenden Zusammenhange zuständig sind, begegnet man häufig Mißverständnissen; es sei daher folgendes bemerkt:

Für Elemente ist der Begriff Atomvolumen ohne weiteres eindeutig; das Atomvolumen bedeutet den kristallographisch bestimmten Elementarbereich, geteilt durch die Zahl der darin enthaltenen Atome, d. h. bei körperlich diskret gedachten Atomen betrifft der Begriff die Summe des vom Stoffe der Atome selbst erfüllten Raumes (Raumerfüllung) und des freien Raumes zwischen den Atomen, der nach der Zahl der Atome aufgeteilt und von dem jeder Teil einem Atomraume zugeordnet wird. Diese Summen bezeichnen wir auch gleichbedeutend mit Atomvolumen als Raumbeanspruchung des Atoms in einem Elemente und beziehen sie statt auf ein Atom auf ein Grammatom.

Der Begriff Molekularvolumen bzw. „Raumbeanspruchung eines Moleküls“ ist ganz entsprechend gebildet.

Der Begriff „Atomvolumen“ bzw. „Ionenvolumen“ in einer Verbindung ist nicht ohne weiteres eindeutig. Zwar ist das der Fall für die im Diskontinuum stofflich diskret gedachten wirklichen Räume der Atome oder Ionen, so daß die Bestimmung ihrer Abstände, Radien oder Eigenvolumina grundsätzlich eindeutig sein kann. Aber wenn diese Bezeichnungen im Sinne der oben definierten Atomvolumina gebraucht werden, wie das im folgenden stets geschehen wird, so bleibt die Zuordnung des „freien Raumes“ zu den Eigenräumen der Atome oder Ionen in Verbindung zunächst grundsätzlich willkürlich. Bei dieser Willkür entscheidet lediglich die Zweckmäßigkeit, d. h. man sucht die Vielheit der Molekularvolumina der Verbindungen möglichst einfach durch eine möglichst kleine Zahl von „Inkrementen“ darzustellen, deren jedes den Atomen oder Ionen, aus denen die Verbindungen bestehen, als kennzeichnend zugeordnet wird. Wenn im folgenden von Atom- oder Ionenräumen in Verbindungen gesprochen wird, so sind darunter diese Inkremente verstanden, deren Summe die Gesamtraumbeanspruchung ausdrückt. Die Erfahrung hat nun ergeben, daß eine Unterteilung in Inkremente möglich ist, die in ein-

facher Zuordnung zu der, wie oben definierten Raumbeanspruchung der Atome in den Elementen stehen. Selbstverständlich ist damit nicht gesagt, daß im Einzelfalle nicht verschiedene Unterteilungen möglich sind oder daß die zur Zeit gewählte Unterteilung nicht durch eine noch zweckmäßigere ersetzt werden kann; dies letztere ist vielmehr zu hoffen.

Für die in Verbindungen vorliegenden Atome und Ionen bedeuten die Raumbeanspruchungszahlen oder Inkremente, die wir im folgenden schlechthin „Volumina der Verbindungspartner“ nennen, also etwas durchaus anderes, als die wirklich von Masse erfüllten Räume der Atome und Ionen. Darum darf man zunächst durchaus keinen Zusammenhang zwischen beiden Begriffen erwarten. Die Verschiedenheit beider kann wohl nicht besser beschrieben werden, als durch das Beispiel des Wasserstoffs: Die Raumbeanspruchung des Grammons Wasserstoff in dem erläuterten Sinne beträgt etwa $5,8 \text{ cm}^3$; die Raumerfüllung der Masse eines Protons ist in der atomphysikalischen Volumskala verschwindend klein. Um so merkwürdiger ist es, daß Tatsachen vorliegen, die einen u. a. auffällig regelmäßigen Zusammenhang zwischen den empirischen Inkrementen und der Physik der gebundenen oder isolierten Atome oder Ionen erkennen lassen.

1. Prinzip der Additivität

In der Sprache der Atomistik lautet die extremste Forderung dieses Prinzips: Vollzieht sich eine Reaktion ausschließlich zwischen Kristallen, so sind in gleichen Räumen der Reaktionsprodukte und der Reagentien gleichviel Atome enthalten. Kristallographische Voraussetzungen werden dabei nicht gemacht. Über die Raumbeanspruchung der Atome selbst vgl. Anhang II. Es fragt sich nun, ob es Fälle gibt, bei denen die genannte Forderung erfüllt ist, und wie genau sie gilt. Dabei können die Ansprüche verschieden hoch gestellt werden, je nachdem man die Molekularvolumina als Summen der Atomvolumina, als Summen empirischer Inkremente oder bei Verbindungen höherer Ordnung als Summen der Volumina der Teilmoleküle darzustellen versucht.

1. Intermetallische Verbindungen.¹⁾ Das Normale ist bei der Verbindungsbildung eine Kontraktion um wenige Prozente. Als

¹⁾ Volumina, die auf den abs. Nullpunkt reduziert sind, werden im folgenden mit „red.“ bezeichnet, alle übrigen sind nicht reduziert.

Beispiele dienen die folgenden Kupfer- und Silberverbindungen nach noch unveröffentlichten Messungen von FR. WEIBKE.

Tabelle 1

Nahezu additiv zusammengesetzte intermetallische Verbindungen

	Mol.-Vol. gef. (nicht reduziert)	Ber. ¹⁾	Abweichung in %
Cu ₂ Be	18,9	19,1	1,1
CuBe ₃	21,2	21,7	2,4
Ag ₂ Zn ₃	47,5	48,0	1,1
AgZn	19,1	19,4	1,6
AgCd ₄	60,7	62,2	2,5
AgCd ₃	47,8	49,2	2,9
Ag ₂ Cd ₃	58,0	59,5	2,6
Cu ₂ Cd	26,7	27,2	1,9
Cu ₄ Cd ₃	65,8	67,4	2,4
Cu ₂ Cd ₃	51,6	53,2	3,1
CuCd ₃	45,1	46,1	2,2
Ag ₂ Al	30,0	30,5	1,7
Ag ₃ Al	40,1	40,8	1,7
Cu ₃ Al	30,2	31,4	4,0
CuAl ₂	26,9	27,1	0,7

Wenn die Additivität, wie man sieht, oft schon bei Legierungsreihen, die aus Verbindungen bestehen, weitgehend gewahrt ist, so ist es nicht sehr merkwürdig, daß metallische Mischkristallreihen noch vollkommenere Volumenadditivität zeigen, worauf neuerdings noch einmal VEGARD besonders aufmerksam gemacht hat. Andererseits gestatten u. a. Messungen, deren Präzision bei den Legierungsreihen unschwierig sehr weit getrieben werden kann, aus geringen Abweichungen der Molvolumina von der strengen Additivität Schlüsse auf das Auftreten von intermetallischen Verbindungen zu ziehen, wie das schon 1905 E. MAEY²⁾ getan hat, und, wie das in anderem Bereiche (bei Oxydreihen) im hannoverschen Laboratorium durch H. FENDIUS geschah.

Bei manchen intermetallischen Verbindungen besteht zwar Additivität, aber das Volumen des unedleren Metalles in der Verbindung ist kleiner als das des Elementes (FR. WEIBKE): Man findet durch Subtrahieren des Silbervolumens (10,27) bzw. des Kupfervolumens (7,12) von den Räumen der Verbindungen die folgenden Volumina der intermetallisch gebundenen Erdalkalimetalle und des Magnesiums:

¹⁾ Berechnet mit Cu = 7,12; Ag = 10,27; Be = 4,87; Zn = 9,15; Cd = 12,98; Al = 10,0.

²⁾ E. MAEY, Z. phys. Chem. 50 (1905), 208.

Tabelle 2

Ermittlung der Volumina gebundenen Magnesiums und gebundener Erdalkalimetalle aus volumadditiv zusammengesetzten intermetallischen Verbindungen
(Messungen WEIBKE)
(Volumina nicht reduziert)

Magnesiumlegierungen			Calciumlegierungen		
	Mol.-Vol.	Mg-Vol.		Mol.-Vol.	Ca-Vol.
Mg ₃ Ag ..	48,8	12,8	Ag ₄ Ca ..	59,9	18,8
MgAg ..	21,5	11,2	Ag ₃ Ca ..	49,5	18,7
Cu ₂ Mg ..	25,9	11,7	Ag ₂ Ca ..	39,5	19,0
CuMg ₂ ..	32,9	12,9	AgCa ...	29,0	18,7
		Mittel: 12,2	Cu ₄ Ca ..	47,6	19,1
		Mg (reduziert): 13,7			Mittel: 18,9
					Ca (reduziert): 25,2
Strontiumlegierungen			Bariumlegierungen		
	Mol.-Vol.	Sr-Vol.		Mol.-Vol.	Ba-Vol.
Ag ₄ Sr ..	65,0	23,9	Ag ₄ Ba ..	71,8	30,7
Ag ₅ Sr ₃ ..	123,6	24,1	Ag ₅ Ba ₃ .	142,1	30,3
AgSr ...	34,3	24,0	Ag ₃ Ba ₂ .	90,8	30,0
Ag ₂ Sr ₃ ..	92,9	24,1			Mittel: 30,3
		Mittel: 24,0			Ba (Raumtemperatur): 36,6
		Sr (Raumtemperatur): 32,2			

Die Konstanz der Volumina ist bei quantitativer und qualitativer Veränderung der Zusammensetzung vortrefflich und die Additivität somit erwiesen, wohingegen bei Einsetzung der Elementarvolumina der Erdalkalimetalle sich für das Silbervolumen stark schwankende Werte ergeben; aber die in den Verbindungen gefundenen Atomvolumina sind durchweg kleiner, als die der freien Elemente, worauf im Kapitel II zurückzukommen sein wird. Teilt man die gefundenen Volumina durch die ganzen Zahlen von 2 bis 5, so ergibt sich nahezu Konstanz:

	Vol. in intermet. Bindung	Geteilt durch	Quotient
Mg	12,2	2	6,1
Ca	18,9	3	6,3
Sr	24,0	4	6,0
Ba	30,3	5	6,1

Hierauf wird im Anhang II einzugehen sein.

2. Doppelverbindungen. Die Volumina vieler Doppelsalze gleichen der Summa der Volumina der Einzelsalze. Bei Silikaten und Aluminaten kann man ähnliches zeigen, wenn man sie nach BERZELIUS als Summen der Einzeloxyde berechnet; volumchemisch sagt das

dabei nur, daß die Raumbeanspruchung der positiven und negativen Komponente im Einzeloxyd der im Silikat oder Aluminat gleicht.

Tabelle 3
Doppelverbindungen (nicht reduziert)

	Gef.	ber. aus $MO + SiO_2$; $SiO_2 = 22,6$
$CaSiO_3$	39,9	39,5
$SrSiO_3$	44,8	43,6
$BaSiO_3$	48,3	48,3
$CdSiO_3$	38,2	38,4
$MnSiO_3$	35,3	35,9 (LEMKE)
$MgO \cdot Al_2O_3$	39,8	41,1 (mit $\gamma-Al_2O_3$)
$MnO \cdot Al_2O_3$	42,4	43,1 „ „
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	218	202 ¹⁾ } nicht additiv
$ZnSiO_3$	40,0	37 }

Die Übereinstimmung ist bei den Metasilikaten gut, obwohl Calcium- und Manganmetasilikat verschiedenen Kristallsystemen angehören. Bei den Spinellen liegt eine geringe Kontraktion vor; über die Wahl des zuständigen Al_2O_3 -Volumens vgl. Anhang I. Dagegen summieren sich bei der Zusammenstellung der Volumina vom Orthoklas und Zinkmetasilikat die Volumina der Einzeloxyde nicht, sondern es tritt eine Aufweitung ein, deren Deutung noch aussteht.

3. Ammoniakate und Hydrate. Für die Ammoniakate liegt ein reiches Beobachtungsmaterial vor. In der folgenden Tabelle 4 werden einige Beispiele reversibler Ammoniakate mit ein- und zweiwertigen Kationen gegeben; über die WERNER'schen Ammoniakate²⁾ wird in Kapitel II und Kapitel III berichtet.

Tabelle 4
Ammoniakvolumen in Ammoniakaten

NH_3 :	1	1,5	3	
a) $CuCl$..	22	21	19	
$CuBr$..	20	20	19	
CuJ ..	24	—	21	
	Cl	Br	, J	SO_4
b) Mn ...	21	21,5	23	—
Co^{II} ...	19	21	24	19
Zn ...	19	20	22	—
Mg ...	20	22	23	—

¹⁾ Mit $\alpha-Al_2O_3$; mit $\gamma-Al_2O_3$ 206.

²⁾ Über die Einteilung und den Unterschied zwischen den WERNER'schen und den übrigen Ammoniakaten vgl. W. BILTZ, Über die Natur des Luteokomplexes, Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 245.

In Tabelle 4a finden sich einige Ammoniakate von „inversen Typus“¹⁾ nach steigendem Gehalte an NH_3 geordnet; unter b „normale Ammoniakate“¹⁾ mit vergleichbarem Ammoniakgehalte und verschiedenen Anionen. Abgesehen von den höheren Werten bei den Ammoniakaten der Jodide liegt das Volumen von NH_3 überall zwischen 19 und 22. Das Nullpunktsvolumen des Ammoniaks selbst ist 19,7. Der Forderung der Additivität ist also weitgehend entsprochen.

Die Ammoniumsalze können als Ammoniakate der Säuren aufgefaßt werden. Durch raumchemischen Vergleich von Ammoniumsalzen mit isomorphen Alkalisalzen fand man für NH_3 die Volumina 18 bis 22, im Mittel 20,3. Die unmittelbare Messung ergab in vielen Fällen Ähnliches. Näheres vgl. in der Literatur²⁾.

Unter den Hydraten wurden als erste die des Calciumsulfats raumchemisch ausgewertet.³⁾

Tabelle 5
Hydrate des Calciumsulfats

	Mol.-Vol.	H_2O -Vol.	Mittel
Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74,2	{ 14,3 } { 11,6 }	13,7
„Halbhydrat“: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	52,7		
Totgebrannter Gips: $\alpha\text{-CaSO}_4$	46,9		
Dichteste Eisart VI nach BRIDGMAN:			13,6

Der Raumunterschied zwischen Gips und seinem Anhydrid in der totgebrannten α -Form ist pro Mol Wasser danach mit 13,7 gleich dem Volumen des freien Wassers in seiner dichtesten Formart, des Eises VI; die räumlichen Etappen, in denen dieses Wasser bei der Entwässerung über das Halbhydrat abgespalten wird, sind freilich nicht gleich.

Später hat MOLES noch reiches Material für die Erörterung des Wasservolumens in Hydraten beigebracht, aus dem sich bestimmte Beziehungen zwischen Bindungsart und Volumen erschließen lassen. Ein Sonderfall eigener Art liegt bei dem von Gelatine gebundenem Wasser vor. Wenn man die von J. EGGERT und J. REITSTÖTTER⁴⁾ veröffentlichten Messungen der Dichten des an Gelatine verschiedenen Quellungsgrades gebundenen Wassers raumchemisch nutzbar macht,

¹⁾ Über diese Begriffe vgl. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 129.

²⁾ W. BILTZ u. G. BALZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 327; über die Raumbeanspruchung des Cyans in seinen Verbindungen vgl. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 161.

³⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 231.

⁴⁾ J. EGGERT u. J. REITSTÖTTER, Z. physikal. Chem. **123** (1926), 375.

so findet man in Gelatine mit 83% Trockensubstanz das Molvolumen des Wassers zu 14; in Gelatine mit 20% Trockensubstanz, also in einem schon stark gequollenen Präparat, das Molvolumen 18. Demnach wird das erste Wasser von der Gelatine in dichter Form, wie in echten Hydraten gebunden, aber das spätere mit dem Volumen der gewöhnlichen Modifikation. Eben diesen Schluß zogen die genannten Autoren auch schon aus anderen in diesem Zusammenhange auftretenden Argumenten.

4. Organische Stoffe. Um den Anschluß der Arbeiten von H. Kopp, aus denen die Gültigkeit des Additivitätsprinzips bei organischen Flüssigkeiten folgte, an die Volumchemie der Kristalle zu gewinnen, wurden in den bereits einleitend genannten Untersuchungen die Volumina kristallisierter organischer Stoffe bei hinreichend tiefen Temperaturen gemessen. Weil darüber an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, sollen hier nur die Konstanten einiger Geraden wiedergegeben werden, die statistisch bestimmt werden, wenn man die Volumina homologer aliphatischer Stoffe zur Zahl ihrer Kohlenstoffatome aufträgt: Mol.-Vol. = $b + a \times \text{Zahl der C-Atome}$. Dann ist a für

Kohlenwasserstoffe	13,66
Monokarbonsäuren	13,65
Alkohole	13,66
Dikarbonsäuren	14,11
Substituierte Malonsäuren	13,32
Silbersalze der Monokarbonsäuren	13,39

Die Tatsache, daß die genannten Kurven Geraden sind und die z. T. sehr genaue Übereinstimmung der Tangentenwerte, die den Parallelismus dieser Geraden zeigt, beweist, daß diese homologen Stoffe sich sowohl hinsichtlich des Zuwachses um jede Methylengruppe, wie hinsichtlich der sie unterscheidenden, charakteristischen Gruppen (Alkoholgruppe, Karboxylgruppe) additiv verhalten. Die große Regelmäßigkeit im Verhalten der organischen Stoffe ist wahrscheinlich u. a. auch darauf zurückzuführen, daß die Platzbeanspruchung der konstituierenden Atome wenig voneinander verschieden ist: $C_{\text{aliph.}}$ 3,4; $C_{\text{arom.}}$ 5,4; H 5,8; O 3,6 bis 10,9. Über die Veränderlichkeit des Sauerstoffvolumens finden sich Hinweise in Kapitel II.

5. Chloride. In den Abschnitten 1—3 dieses Kapitels waren Stoffe berücksichtigt, deren Bestandteile bei der Verbindungsbildung zum Teil keiner besonders tiefgreifenden Änderung zu unterliegen scheinen; bei den organischen Stoffen könnte die eben erwähnte Ursache dem Verständnisse der raumchemischen Einfachheit entgegenkommen. Beides trifft nicht zu bei den Halogenidverbindungen.

Der Zustandsunterschied zwischen freien und gebundenen Elementen ist hier extrem groß. In der Tat treffen wir beim Brom und Jod zwischen beiden Zuständen auch gewisse Unterschiede der Raumbeanspruchung an, aber unter Umständen, nämlich bei vielen Verbindungen des Chlors, fehlen solche oft ganz.

Tabelle 6
Chlorvolumina in Verbindungen

	Cl-Vol.	Beobachter		Cl-Vol.	Beobachter
a) Cl_2	16,4	HEUSE, SAPPER, red.	b) AuCl_3	18	W. FISCHER
CuCl	16,8	} W. FISCHER	AuCl	19,5	W. FISCHER
CuCl_2	16,3		ZnCl_2	18,4	KLEMM
αJCl	16,4	} BIRK, red.	PCl_3	18,5	} SAPPER, red. $P = 11,5$
JCl_3	15,4		AsCl_3	18,2	
UCl_4	16,5	} C. FENDIUS	BiCl_3	14,4	
UCl_3	17,0				
WCl_6	17,2				
WCl_5	16,7				
MoCl_5	16,8	} BIRK			
FeCl_3	16,3				
SnCl_2	16,0	KLEMM			
InCl_3	16,2	SAPPER, red.			
S_2Cl_2	16,9	WÜNNENBERG, red.			
PCl_5	16,1	$P = 11,5$			

In der Tabelle sind die Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle fortgelassen, weil diese einer besonderen Besprechung im Kapitel II bedürfen. Die übrigen Beispiele belegen den Satz, daß oft unabhängig von der Art der Bindung und der Gitter, von den Valenzzahlen der Kationen und von ihrer Stellung im System das gebundene Chlor das gleiche Volumen annimmt, wie das elementare. Freilich gibt es Ausnahmen, von denen einige in der Tabelle unter b) angeführt sind; aber diese sind nicht so schroff, daß nicht die Vielseitigkeit der zutreffenden Fälle, zumal unter Hinzunahme des später zu erwähnenden Befundes bei den Alkalihalogeniden im Gegensatze zu der am Anfang dieses Abschnittes geäußerten Skepsis deutlich erkennen ließe, daß die Raumbeanspruchung eines Elementes in gewissen Fällen für das Element höchst spezifisch und für seinen Zustand höchst unspezifisch ist.

II. Prinzip der Volumbeeinflussung durch Anordnung und Bedingungsart der Atome (Prinzip der konstitutiven Beeinflussung)

Starken Dilatationen begegnet man bei gewissen polymorphen Modifikationen der Elemente, wie beim gelben Arsen gegenüber dem grauen Arsen; ferner beim Übergange einiger negativer Elemente in den Ionenzustand, wie beim Jod und vielleicht auch beim Arsen und

Antimon, seltener bei Metallen, wie beim Zink und Quecksilber und vielleicht am ausgeprägtesten beim Beryllium. Viel häufiger und viel vollkommener untersucht ist die Kontraktion bei der Verbindungsbildung. Schwach ausgeprägte Erscheinungen dieser Art fanden wir bereits im vorigen Kapitel. Im folgenden soll nur die Kontraktion bei Verbindungsbildung eingehender behandelt werden, wobei im Vordergrund die Frage steht, ob der Betrag der Kontraktion manchmal ganzzahlige Bruchteile des Elementvolumens ausmacht und wie die Kontraktion von der Zustandsänderung der Stoffe bei der Verbindungsbildung abhängt.

1. Sauerstoff in organischer Bindung. Doppelt gebundener (Karbonyl-)Sauerstoff beansprucht nahe das gleiche Volumen, wie freier Sauerstoff in kristallisiertem Zustande 10,9. Belege hierfür ergab die Messung an Ketonen, Aldehyden und am Kohlendioxyd. Alkohol- und Äthersauerstoff beanspruchen ein Volumen von 3—4 cm³; aber die bisherigen Beispiele erlauben nicht die Entscheidung, ob dieser kleine Betrag mit dem Drittel des Sauerstoffvolumens, 3,6, zu identifizieren ist. Wohl aber gestatten sie in Übereinstimmung mit der Erfahrung die additive Berechnung des Volumens der Karboxylgruppe, deren eines Sauerstoffatom auch raumchemisch der Karbonylbindung, deren zweites raumchemisch der Alkoholbindung weitgehend entspricht. Hier liegt also ein unzweideutiger Fall einer Beziehung zwischen Raumbeanspruchung und Bindungsart vor, nicht weniger eindeutig, wie die entsprechende Beziehung in der Refraktometrie.

2. Sauerstoff in mineralischen Oxyden. Das volle Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs trifft man vornehmlich bei Oxyden edler Metalle und bei einigen höheren Oxyden an. Die Beträge der Tabelle 7 (Spalte 1) weichen im einzelnen nicht sehr stark und im Mittel nur wenig von dem Sollwert 10,9 ab. An zweiter Stelle sind zahlreiche Oxyde aufgeführt, bei denen das Sauerstoffvolumen halbiert erscheint und an dritter Stelle solche, bei denen das Sauerstoffvolumen in seiner Raumbeanspruchung dem des Alkoholsauerstoffs gleicht, also etwa gedrittelt auftritt. Die Mittelwerte stimmen wiederum recht gut, im einzelnen finden sich Abweichungen. Man hat Grund zu sagen, daß die Deutung der Raumverkleinerung und Raumverteilung des Sauerstoffs verschiedene Wege gehen muß (vgl. Kap. III).

3. Erdalkalimetalle und Alkalimetalle. Schon die ältere Volumchemie mußte damit rechnen, daß die „Leichtmetalle“ mit einem Bruchteile, oft mit der Hälfte ihres Volumens in Verbindungen

Tabelle 7¹⁾
Sauerstoffvolumina in Verbindungen

	O-Vol.		O-Vol.		O-Vol.		O-Vol.
Cu ₂ O ²⁾ ..	9,3	CuO	5,3	WO ₂	5,3	Tl ₂ O ₃	3,7
Ag ₂ O ..	11,8	AgO	6,5	FeO	4,9	ZrO ₂	3,6
CO ₂ ..	11,3	SiO ₂	5,3 ³⁾	CoO	5,1	ThO ₂	3,2
CrO ₃ ..	9,5	NbO ₂	5,3	NiO	4,5	HfO ₂	4,0
UO ₃ ..	10,4	ZnO	5,6	Fe ₂ O ₃	5,4	CdO	3,1
RuO ₄ ..	10,7	HgO	5,4	Fe ₃ O ₄	5,8	In ₂ O ₃	2,9
OsO ₄ ..	10,8	SnO	5,0	RuO ₂	5,5		
		PbO	5,3	OsO ₂	5,6	Mittel:	3,4
Mittel:	10,5	MoO ₂	5,3	IrO ₂	5,4		
				Mittel:	5,4		

Tabelle 8
Abhängigkeit der Metallvolumina von der Bindungsart
(Gruppe II und Silber. — Volumina nicht reduziert)

	Chlorid	Formiat (reduz.)	Bromid	Cu- bzw. Ag-Leg.	Tellurid	Anti- monid	Null- punkts- volumen
Mg	8,3	11,5 ⁴⁾	11,1	12,2	12,2	13,9	13,7
Ca	18,8	16,9	21,2	18,9	18,4	—	25,2
Sr	19,2	17,6	20,4	24,0	24,4	—	32,2
Ba	21,2	21,6	23,8	30,3	31,6	—	36,6
Ag	9,4	11,0 ⁵⁾	9,8	10,1	10,4	9,5	10,1

eingehen. Gegenwärtig ist das Systematische dieser Kontraktionen besser zu übersehen.

In Tabelle 8 sind, zum großen Teile nach Messungen im hannoverschen Laboratorium, die Raumbeanspruchungen der Erdalkalimetalle vermerkt, die sich ergeben, wenn man die zuständigen Volumina der anderen Verbindungspartner abzieht. Hinsichtlich des Formiatrestes konnte dabei nach den Erfahrungen aus der organischen Chemie kein Zweifel bleiben; ebensowenig beim Kupfer und Silber, deren Volumina weitgehend von der Bindungsart unabhängig sind, wie das hinsichtlich des Silbers am Schlusse der Tabelle selbst noch besonders belegt wird.

¹⁾ Die in den Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen veröffentlichten Volumenwerte der Ruthenium- und Osmiumoxyde sind durch die hier berücksichtigten Messungen von KRAUSS überholt.

²⁾ Einer weiträumigeren, soeben von Fr. W. WRIGGE in Hannover aufgefundenen Modifikation des Cu₂O entspricht etwa das Sauerstoffvolumen 10,1.

³⁾ Die kursivgedruckten Zahlen lassen auch eine andere Deutung zu; vgl. Gleichräumigkeit, S. 341.

⁴⁾ Aus dem Dihydrat berechnet.

⁵⁾ Aus dem Oxyd berechnet.

Für das Chlorion war man berechtigt, das aus Tabelle 6a für typische Salze folgende volle Nullpunktsvolumen einzusetzen; für Brom darf man diesen Wert nur als unteren Grenzwert betrachten. Das wesentlichste Ergebnis der Tabelle 8 ist, daß die Raumbeanspruchung der Erdalkalimetalle in Verbindungen gegenüber dem Nullpunktsvolumen der freien Metalle eine Verkleinerung erfährt. In den echten Salzen sind die Raumbeanspruchungen am kleinsten; etwas weiträumiger erscheinen die Bromide; doch soll darauf kein entscheidendes Gewicht gelegt werden. Eine wesentliche Weitung erfährt aber sowohl Strontium, wie Barium beim Übergange in die intermetallischen Verbindungen, denen sich die Telluride zugesellen; das Volumen der unverbundenen Metalle wird indessen nicht erreicht. Das ist aber wohl der Fall in der sonst ganz ähnlichen Reihe der Magnesiumverbindungen, wo das Magnesiumtellurid¹⁾ zwar noch eine geringe Kontraktion zeigt, das Antimonid aber raumchemisch additiv ist. Beim Silber besteht zwischen der Raumbeanspruchung im Chlorid und Antimonid kein wesentlicher Unterschied und auch sonst kann in den Verbindungen des Silbers keinerlei systematische Abweichung vom Volumen des freien Elementes entdeckt werden.

Dieser Gegensatz zwischen den Elementen der Nebengruppen und Hauptgruppen der beiden ersten Familien des Systems findet sich allgemein; in der zweiten Nebengruppe sogar im Sinne einer Dilatation bei Verbindungsbildung gegenüber der soeben bei den Erdalkalimetallen abgehandelten systematischen Kontraktion.

Die Raumbeanspruchung der Alkalimetalle in Verbindungen bildet wohl eines der merkwürdigsten Kapitel der Volumchemie; es scheint, daß die hier zum Teil mit bemerkenswerter Schärfe auftretenden Gesetze entscheidende Möglichkeiten zum Verständnisse des ganzen Wissensgebietes liefern können. Tabelle 9 ist genau so angelegt, wie Tabelle 8. Die Volumina, die den Metallräumen selbst am nächsten kommen, finden sich bei den Amalgamen und beim Natriumtellurid (WEIBKE). Für die Bestimmung der Ionenvolumina bieten die Chloride, ferner die in Hannover gemessenen Formiate, die Tetraoxalate²⁾ und die Hydride³⁾ ein brauchbares Material. Wie bei den

¹⁾ Messungen von FR. WEIBKE; die in der Literatur angegebene Dichte des MgTe konnte bisher nicht erhalten werden, obwohl mehrere analysenrein dargestellte Präparate untersucht wurden.

²⁾ M. W. PORTER, Z. Kristallogr. 66 (1928), 232.

³⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 42.

Tabelle 9

Abhängigkeit der Alkalimetallvolumina von der Bindungsart
(Volumina nicht reduziert)

	$\frac{1}{2}$ Nullp.- Volumen	Edelgas	Hydride (reduz.)	Chlorid	Formiat (reduz.)	Tetroxalat $R^1) = 116$	Tellurid	Alkali- reichste Amalgame	Metall- Volumen
Na...	11,4	12,6	11,3	10,7	10,6	—	19,8	19,8	22,9
K...	21,7	21,6	21,0	21,1	19,5	21	—	30,4	43,4
NH ₄ ...	25,5 ²⁾	—	—	25,9	—	25	—	—	—
Rb...	26,5	(26,3)	26,8	25,4	(23,5)	26	—	—	53,1
Cs ..	33	31,9	32,5	vgl. Tab. 11	33,3	32	—	—	65,9

Erdalkalimetallen erscheinen die Ionenvolumina³⁾ stark verkleinert, aber hier tritt eine in doppelter Hinsicht bedeutungsvolle Besonderheit zutage: Erstens sind die „Volumina“ [Raumbeanspruchung] der Alkalimetallionen nahezu halb so groß, wie die der Metalle und zweitens sind sie nahezu gleich den Räumen der vorangehenden Edelgase.⁴⁾ Die Schärfe der Beziehung läßt einen Zufall ausgeschlossen erscheinen. Ebenso ist die Beziehung der Edelgasvolumina zu den Räumen der gediegenen Alkalimetalle — man möchte sagen: erschreckend einfach; denn hinsichtlich der Raumerfüllung der diskreten Atome und Ionen kann von dieser Beziehung keine Rede sein. Da das Nullpunktsvolumen des Heliums nicht ohne Vorbehalt (Nullpunktsenergie! vgl. S. 323) anzugeben ist, wurden in Tabelle 9 Lithium und seine Verbindungen fortgelassen.

Im übrigen ist man nun in der Lage, die Raumbeanspruchung der Verbindungen der Alkalimetallionen zu übersehen. Als erstes Beispiel dienen in Tabelle 10 die schon vor langer Zeit von TUTTON gemessenen Alkalimetalldoppelsulfate.

Die Werte sind dadurch erhalten, daß man die Differenzen der Molvolumina der Kalium- und Rubidiumdoppelsulfate einerseits, der Rubidium- und Cäsiumdoppelsulfate andererseits nahm. Die Konstanz

¹⁾ R = Volumen des Tetroxalat-Radikals.

²⁾ Ammoniumvolumen berechnet aus Nullpunktsvolumen von NH₃ = 19,7 und Wasserstoffnormalvolumen = 5,8. Vgl. W. BILTZ u. G. BALZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 327ff.

³⁾ Über das Ammoniumion vgl. Kapitel I, S. 330; im vorliegenden Zusammenhange interessiert seine raumchemische Ähnlichkeit mit dem Ion des Rubidiums.

⁴⁾ Die Nullpunktsvolumina der Edelgase sind der Zusammenstellung von RABINOWITSCH in Abegg's Handb., Edelgase, entnommen.

Tabelle 10
Differenzen der Alkalivolumina in Doppelsulfaten

	Mg	Mn	Fe	Ni	Cu ^{II}	Co	Zn	Ber. mit 1/2 Metallvol.
Rb ₂ -K ₂ ...	9,6	—	9,1	9,2	9,3	9,5	9,4	9,7
Cs ₂ -Rb ₂ ...	12,8	12,9	13,4	13,0	12,6	13,0	12,4	12,8

der Werte deckt sich zunächst mit der Forderung der raumchemischen Additivität. Die Absolutbeträge stimmen fast vollkommen mit den Beträgen überein, die man durch Subtrahieren der eben abgeleiteten Ionenvolumina (= 1/2 Metallvolumen) erhält.

Das zweite Beispiel (Tabelle 11) betrifft eine Frage des Polymorphismus, deren Behandlung sich nunmehr ebenfalls nach dem Prinzip der Additivität ergibt.

Tabelle 11
Volumendifferenzen der Alkalihalogenide (nicht reduziert)

	Na		K		β Rb bei 1 Atm.	β Rb bei Hoch- druck	α Rb		Cs	Mittel
Cl.	27,1	10,4	37,5	5,5	43,0	41,5	35,5	6,8	42,3	5,9
	5,0		5,8		6,1	5,9	6,6		5,7	
Br.	32,1	11,2	43,3	5,8	49,1	47,4	42,1	5,9	48,0	9,7
	8,8		9,9		10,4	10,2	9,3		9,6	
J..	40,9	12,3	53,2	6,3	59,5	57,6	51,4	6,2	57,6	
Mittel:	11,3		5,9				6,3	gef.		
	10,3		4,8				6,4	ber.		

Das Caesiumion ordnete sich nach Tabelle 9 und 10 völlig den Ionen der übrigen Alkalimetalle zu; aber die Caesiumhalogenide mit ihrer Sonderkristallstruktur standen abseits. Nun hat BRIDGMAN¹⁾ die caesiumchloridartigen α -Modifikationen der Rubidiumhalogenide unter Hochdruck dargestellt und diese sowohl, wie die steinsalzartigen β -Modifikationen der Rubidiumhalogenide gemessen. Die β -Modifikationen wurden sowohl am Umwandlungspunkte selbst, also unter Hochdruck gemessen, wie auch bei normalem Drucke. Vergleicht man nun die zuständigen Modifikationen unter sich, so ergibt sich ein sehr einfaches Bild. In der Tabelle 11 sind links die steinsalzartigen Modifikationen einschließlich der β -Rubidiumhalogenide zusammengestellt, rechts die α -Rubidiumhalogenide und die Caesium-

¹⁾ E. BRIDGMAN, Z. Kristallogr. 67 (1928), 363; vgl. auch LINUS PAULING, Z. Kristallogr. 69 (1929), 35.

halogenide. Die Stoffe rechts sind engräumiger als die vergleichbaren auf der linken Seite der Tabelle und zwar so, daß die α -Rubidiumhalogenide den Kaliumhalogeniden und die Caesiumhalogenide den β -Rubidiumhalogeniden nahekommen. Die Differenzen der Räume in den Vertikal- und Horizontalreihen sind jeweils nicht sehr verschieden. Die Differenzen der Vertikalreihen entsprechen den Differenzen der Metallionen und sie decken sich sowohl bei den weiträumigen Stoffen links, wie bei den engräumigen rechts zum Teil weitgehend mit der Berechnung, die wie in Tabelle 10 ausgeführt ist. Die Differenzen der Horizontalreihen sollten den Differenzen der Volumina der Halogenionen gleich sein; auch das ist annähernd erfüllt und, was das wesentlichste ist, es ergibt sich auch hier durchaus kein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der weiträumigen Formarten links und der engräumigen rechts. Die 8er Koordination (CsCl-Typ) vergrößert die Atomabstände gegenüber der 6er Koordination (NaCl-Typ), wie dies aus den Untersuchungen von GOLDSCHMIDT bekannt ist. Aber hinsichtlich der Raumbeanspruchung ist das Entgegengesetzte der Fall. Auch hierauf würde natürlich später zurückzukommen sein.

4. Ammoniakvolumen in WERNER'schen Ammoniakaten. Während bei den Beispielen 1 bis 3 Kontraktionen vorlagen, bei denen man von einer Unterteilung der Atomvolumina sprechen muß, ist das Erscheinungsbild bei den Ammoniakräumen der WERNER'schen Ammoniakate ganz anders. Handelte es sich dort um eine beträchtliche Raumverkleinerung infolge einer Zustandsänderung der Atome, so liegt hier eine verhältnismäßig geringfügige Kontraktion als Folge der Erhöhung der Wertigkeit des Zentralatoms vor. Indessen ist auch hierbei das konstitutiv Systematische unverkennbar. In Tabelle 12 sieht man, daß in dem Triacidotriamminkobalt unabhängig von einer mäßigen Variation des Säurerestes das Ammoniakvolumen dem Nullpunktsvolumen des freien Stoffes gleicht, wie das bei den Ammonia-

Tabelle 12
Ammoniakvolumen¹⁾ in WERNER'schen Komplexen
mit Co^{III} als Zentralatom

	R = Cl	R = NO_3	R = NO_2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{R}_3 \dots\dots$	17,0	17,2	17,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{R}]\text{R}_2 \dots\dots$	17,2	17,4	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{R}_2]\text{R} \dots\dots$	17,8	17,9	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{R}_3] \dots\dots$	19,2	19,2	19,2

Nullpunktsvolumen von $\text{NH}_3 = 19,7$.

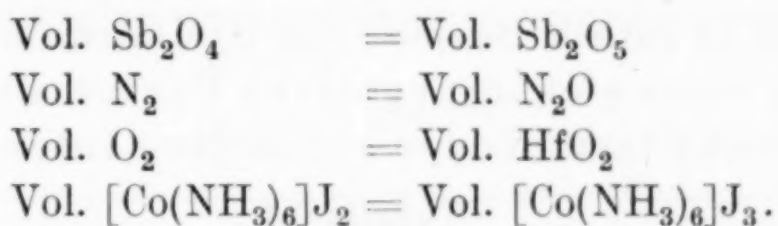
¹⁾ Subtraktiv berechnet unter Einsetzen der üblichen Werte für Co und R, vgl. dazu aber auch S. 342.

katen der Fall war (Tabelle 4), die nicht dem WERNER'schen Typus angehören.

Aber beim Übergang zum Luteosalz tritt eine Kontraktion des Ammoniaks um etwa zwei Einheiten ein. Die Erscheinung ist sehr regelmäßig und kann ihrem Sinne nach unschwer gedeutet werden¹⁾.

III. Prinzip der Gleichräumigkeit

Auf den Umstand, daß gewisse Kristallgitter Fremdstoffe chemisch binden können, ohne daß ihr Volumen sich ändert, wurden 1923 BILTZ und BIRK bei einem Vergleiche der Kobalto- und Kobaltiammine aufmerksam. Über die weit zurückliegende ältere Literatur vgl. bei OSTWALD.²⁾ Unsere genauere Untersuchung erwies die Erscheinung der Gleichräumigkeit als ziemlich verbreitet und später hat das Prinzip außerdem noch bei der Erkundung der Silikatgitter durch BRAGG Bedeutung erlangt. In Analogie zum Prinzip der Additivität kann der Grundsatz der Gleichräumigkeit formalistisch unter Anlehnung an die Fassung des Gesetzes von AVOGADRO auch so ausgedrückt werden, daß im Falle der Gleichräumigkeit eine gegebene Zahl einfacher Moleküle denselben Kristallraum einnimmt, wie die gleiche Zahl der aus ihnen durch Aufnahme von Fremdstoffen entstandenen:



1. Gleichräumigkeit beim Übergange von niederen Verbindungen in höhere. In Tabelle 13 finden sich einige, vorzugsweise der Chemie der Oxyde entnommene Beispiele. Die beiden letzten Stoffe der Tabelle sind röntgenographisch aufgeklärt, am genauesten die Antimonoxyde; das Sb_2O_4 -Gitter bietet neu hinzutretendem Sauerstoff noch hinreichend Platz, ohne sein Volumen nachweisbar zu ändern. Entsprechend kann man Molybdäntrioxyd zu Molybdänblau reduzieren, ohne daß sich das Volumen des Ausgangsstoffes ändert, und entsprechend UO_2 zu einem Pseudocleveit aufoxydieren. In anderen Fällen scheint die Gleichräumigkeit nur annähernd erreicht; hier hätten weitere Präzisionsmessungen zu entscheiden.

¹⁾ Vgl. Kapitel III und W. BILTZ, Über die Natur des Luteokomplexes. Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 245.

²⁾ W. OSTWALD, Lehrb., 2. Aufl. I (1891), 882.

Tabelle 13

Gleichräumigkeit beim Übergang einer niederen Verbindung in eine höhere

	Mol-Vol.		Mol-Vol.
HgF	25,3	HgF ₂	26,3
Ag ₂ O	32,1	Ag ₂ O ₂	33,2 (WEIBKE)
SnO	21,0	SnO ₂	21,7
PbO	23,9 (COHEN)	PbO ₂	24,9 (A. SIMON)
PrO _{1,5}	23,5	PrO ₂	23,3
UO ₂	25,0	UO _{2,23}	25,2 (BILTZ u. MÜLLER)
MoO _{2,67}	30,9	MoO ₃	30,7 (H. FENDIUS)
Cu ₂ O	24,3 (WRIGGE ¹)	Cu ₂ O ₂	24,8

Sb₂O₄; Sb₅O₁₃; Sb₂O₅: Gitterkonstanten sind innerhalb 0,1% gleich (DEHLINGER u. GLOCKER).

Die rechnerische Folge aus dem vorliegenden Befund, wonach beispielsweise ein zweites Sauerstoffatom sich zu einem bereits vorhandenen ohne Volumveränderung des Gitters, also mit dem effektiven Volumen Null gesellen kann, ist die, daß das mittlere Sauerstoffvolumen im höheren Oxyd halb so groß erscheint, wie das erste. Hiermit können zahlreiche — keineswegs alle — Fälle des in Kapitel II geschilderten Auftretens ganzzahlig geteilter Atomvolumina insofern aufgeklärt werden, als sie auf die Frage nach der Ursache der Gleichräumigkeit zurückgeführt sind (vgl. Tabelle 7).

2. Tabelle 14 enthält Beispiele von Gleichräumigkeit bei der Verbindung eines elektronegativen Partners (meistens Sauerstoff) mit einem Element oder einem Elementenpaar. Zwischen

Tabelle 14

Gleichräumigkeit bei Verbindung eines Elementes oder eines Elementenpaares mit Fluor oder Sauerstoff

	Mol-Vol.		Mol-Vol.
N ₂	27,4 (red.)	N ₂ O	27,2 (red.) (BILTZ, FISCHER, WÜNNENBERG)
Cs'	33	CsF	32,9
Cs ₂	65,9	Cs ₂ O	64,5
K ₂ Ge ₂	70,6	K ₂ Ge ₂ O ₅ ..	70,4 (SCHWARZ)
K ₂ Ge	57,0	K ₂ GeO ₃ ...	58,5 „

kristallisiertem Stickstoff und kristallisiertem Stickstoffoxydul besteht beim Nullpunkt kein Raumunterschied, der die bisherigen Versuchsfehler überträfe. Man darf das Ursächliche hier wohl in dem überaus lockeren Kristallbau des Stickstoffs erblicken. Ein aus Caesiumionen, deren Raumbeanspruchung nach Kapitel II bestimmt ist, bestehend

¹) Vgl. Anmerkung 2 zu Tabelle 7.

gedachtes Gitter vermag Fluor- oder Sauerstoffionen ohne Weitung einzulagern. Eine Häufung von Kalium und Germanium von großer Raumbeanspruchung erlaubt, wie man in den letzten Beispielen der Tabelle sieht, die räumliche Einlagerung von Sauerstoff, dessen effektives Volumen dabei Null bleibt. Beim Kaliumdigermanat ist das vollkommen, beim Kaliummetagermanat noch weitgehend erfüllt; aber bei den Silikaten fehlt die Erscheinung bzw. macht einer entgegengesetzten Platz.

3. Gleichräumigkeit zwischen Oxyden und dem äquivalenten Sauerstoff. Diese entgegengesetzte Erscheinung, wonach das Volumen einer oxydischen Verbindung nur oder der Hauptsache nach durch die Raumbeanspruchung des Sauerstoffs bestimmt wird, falls die übrigen Verbindungsteilnehmer aus kleinen Atomen bestehen, ist von BRAGG und GOLDSCHMIDT bei den Silikaten erörtert worden. Eine Gleichräumigkeit ist dort vornehmlich dann zu erwarten, wenn die großen Alkali- und Erdalkalimetallionen fehlen. Ich möchte aber hier den auffälligen Befund aus Tabelle 15 heranziehen, der einfache Oxyde betrifft.

Tabelle 15

Gleichräumigkeit zwischen Oxyden und dem äquivalenten Sauerstoff.
Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs 10,9

Monoxyde		Dioxyde			Trioxyde		
	Mol-Vol.		Mol-Vol.	Mol-Vol. 2		Mol-Vol.	Mol-Vol. 3
MgO .	11,3	SiO ₂ ..	22,6	11,3	MoO ₃ .	30,7	10,2
FeO ..	12,0	TiO ₂ .	20	10	WO ₃ .	32,2	10,7
CoO ..	11,7	ZrO ₂ .	21,0	10,5	Ti ₂ O ₃ .	31,3	10,4
NiO ..	11,0	HfO ₂ .	21,7	10,9	Fe ₂ O ₃ .	30,4	10,1
TiO ..	11,5	SnO ₂ .	21,7	10,9			
		MoO ₂ .	20,0	10,0			
		WO ₂ .	20,2	10,1			
		NbO ₂ .	22,0	11,0			
Tetroxyde			Pentoxyde			Titanoxyde	
	Mol-Vol.	Mol-Vol. 4		Mol-Vol.	Mol-Vol. 5	Mol-Vol.	Mol-Vol. n
Fe ₃ O ₄	44,4	11,1	V ₂ O ₅ .	54,8	11,0	TiO .	11,5
			Ta ₂ O ₅	55,3	11,1	TiO ₂ .	20
						Ti ₂ O ₃	31,3
							10,4

Das Molekularvolumen bei diesen einfachen Oxyden deckt sich weitgehend mit dem Nullpunktsvolumen des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs, d. h. der Quotient aus Molekularvolumen und Zahl der Sauerstoffatome ist überall sehr nahe gleich dem Atomvolumen des

Sauerstoffs. Das gilt für Monoxyde bis Pentoxyde vornehmlich von engräumigen Metallionen; vgl. dazu die in Tabelle 7 kursiv gedruckten Beispiele, für deren raumchemische Deutung das hier Gesagte zuständig erscheint. Sehr charakteristisch ist die Volumberechnung der drei Titanoxyde, die sich nur durch den Sauerstoffgehalt unterscheiden. Sie gilt nicht für Oxyde von Edelmetallen und Metallen mit größeren Ionenvolumen (Tabelle 7). Hier bleibt nach wie vor die additive Berechnungsart zuständig. Aber eine Aufgabe für sich wird es sein, die Zuständigkeitsgrenzen genauer festzustellen.

4. Gleichräumigkeit bei Ammoniakaten. Tabelle 16 gibt nach BILTZ und BIRK auf Grund moderner Messungen eine Reihe der besten Beiträge zum Thema der Gleichräumigkeit und zudem die geschichtlich ersten Fälle, auf Grund deren dieser Begriff der älteren Raumchemie seine Renaissance erlebte. Erhöht sich die Valenzzahl eines zentralen Kobalto- oder Chromoions um eine Einheit und tritt entsprechend ein drittes Anion in das Gitter, so bleibt das Volumen konstant, sofern in den vorliegenden Fällen das Anion einwertig und nicht zu groß ist.

Tabelle 16

a) Gleichräumige Ammoniakate

	Mol-Vol.		Mol-Vol.	Δ	$\Delta^0/\%$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	156,9	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	156,4	-0,5	-0,3
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	171,6	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	171,3	-0,3	-0,2
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	198,0	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$	197,3	-0,7	-0,4
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	193,2	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	192,5	-0,7	-0,4
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	225,4	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	224,4	-1,0	-0,4
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{CNS})_2$	217,3	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{CNS})_3$	218,2	+0,9	+0,4
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{F}_2$	126,0	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{F}_3$	125,4	-0,6	-0,5
$[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	182,8	$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	183,2	+0,4	+0,2
$[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$	220,3	$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$	220,6	+0,3	+0,1

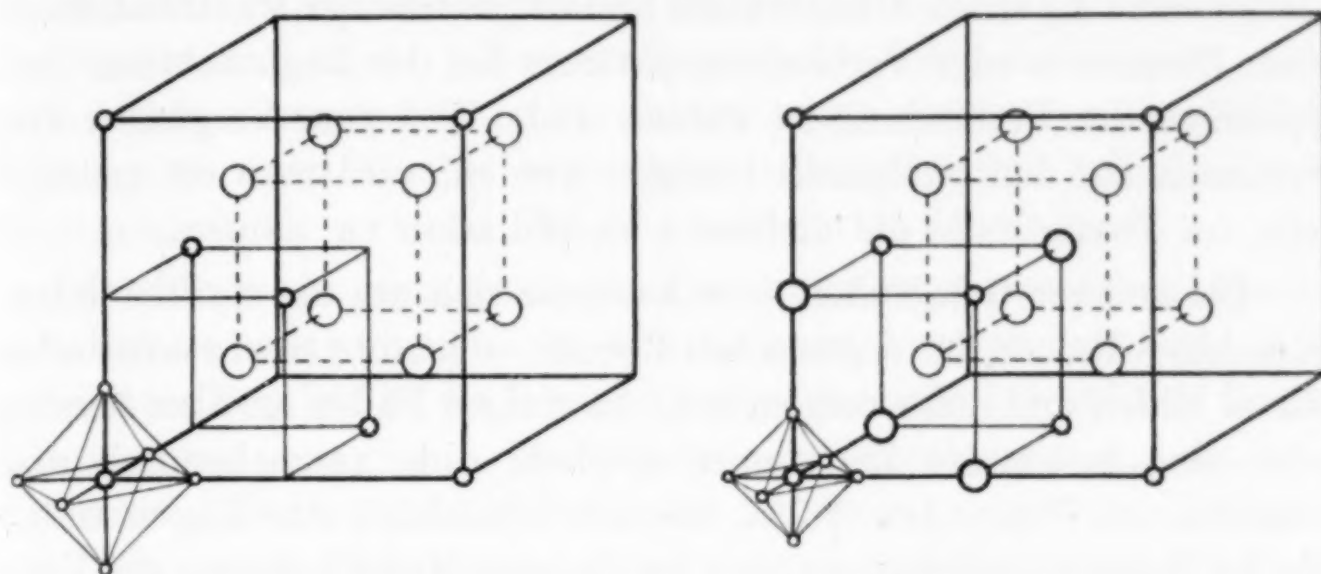
Co^{III}-Salz
additiv
berechnet

b) Additiv zusammengesetzte Ammoniakate

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2$	408,7	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$	553,4	144,7	554,2
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	155,5	$\frac{1}{2}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$..	169,9	14,4	171,2
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{C}_2\text{O}_4$	165,6	$\frac{1}{2}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$..	184,0	18,4	185,3

Die Raumunterschiede zwischen den Salzen mit zwei- und dreiwertigem Zentralatom betragen nach Tabelle 16a tatsächlich nur wenige Zehntel Prozente. Rechnerisch erscheint somit das dritte Anion mit dem effektiven Volumen Null, oder bei konstant gedachtem Kationenvolumen ergibt sich subtraktiv pro Anion im Mittel in diesen Verbindungen exakt $\frac{2}{3}$ der Raumbeanspruchung, die das Anion in den Stoffen mit zweiwertigem Zentralatom betätigt; eine Aussage,

die außerhalb des Zusammenhanges ganz unverständlich erscheinen mußte. Im letzteren Falle des Luteojodids war es möglich, röntgenographisch das Gitter zu bestimmen (MEISEL) und die Gegenüberstellung mit dem Hexamminkobaltojodidgitter (SCHERRER und STOLL) zeigt, daß das dritte Jodion, in der geometrischen Lage von den beiden



Hexamminkobaltojodid

Fig. 1

Hexamminkobaltjodid

übrigen verschieden, die Kantenmitten zwischen je zwei NH_3 -Oktaedern des ursprünglichen Gitters besetzt. Die durch höhere Aufladung des Zentralatoms bewirkte Kontraktion der Ammoniaksphäre trägt dazu bei, den benötigten Platz zu schaffen. Somit ist phänomenologisch die Gleichräumigkeit beschrieben, aber selbstverständlich atomphysikalisch und gittertheoretisch in keiner Weise erklärt.

Die Gleichräumigkeit findet ihre Grenzen mit der zunehmenden Aufladung und Größe der Anionen. Unter Tabelle 16b wird am Beispiele der β -Naphthalinsulfonate, der Sulfate und Oxalate gezeigt, daß hier die Luteoverbindungen den Hexaminen der Kobaltosalze nicht gleichräumig sind; aber die Volumvergrößerungen entsprechen dem Zuwachs, den man nach dem Additivitätsprinzip erwarten muß (vgl. die letzte Spalte der Tabelle). Es handelt sich hier also um ein Entweder—Oder und hier erinnert wiederum an den älteren Befund der Raumchemie die Erfahrung der neueren Kristallochemie GOLDSCHMIDT's über den strukturbestimmenden Einfluß der Radienquotienten.

Anhang I: Zur raumchemischen Bedeutung des Polymorphismus

„Mehrere Grundstoffe haben nämlich die sonderbare Eigenschaft . . . ungleiche äußere Beschaffenheit oder Formen anzunehmen, welche sie auch, wie es scheint, in manchen Verbindungen behalten und die

dann eine Ursache der Verschiedenheit in den Eigenschaften der Verbindungen werden können.“ In diesem Satze hat BERZELIUS¹⁾ die Möglichkeit der Erhaltung der Modifikationen in Verbindungen postuliert. Raumchemisch ist dies u. a. insofern von entscheidender Bedeutung, als bei der allgemeinen Verbreitung des Polymorphismus die ernste Unsicherheit besteht, welche der Modifikationen eines Elementes oder Verbindungspartners bei der Begutachtung des Volumens der Verbindung zu wählen sind. Weil zum Vergleiche die Volumina auf den Nullpunkt bezogen werden, wird man oft geneigt sein, im Zweifelsfalle die dichteste Modifikation zu wählen.

Bei anderer Gelegenheit — es handelte sich um die oszillierenden homologen Reihen der organischen Chemie — konnte man statistische Mittel bilden und diese vergleichen. In einigen Fällen ist aber bereits jetzt eine bestimmte Zuordnung möglich, d. h. raumchemisch das Postulat von BERZELIUS erfüllt, insofern tatsächlich eine Eigenschaft, die der Raumbeanspruchung, von bestimmten Modifikationen der Verbindungspartner in bestimmte Verbindungen mit hinübergenommen wird.

Die drei Beispiele, über die wir zur Zeit verfügen, betreffen das Wasser in den Hydraten als Eisart VI, den Kohlenstoff in den aliphatischen und aromatischen Verbindungen von der Raumbeanspruchung des Diamanten oder des Graphits und die Tonerde als γ - Al_2O_3 in den Spinellen. Die Frage nach der Zuständigkeit der verschiedenen Phosphor- und Zinnmodifikationen in Verbindungen ist noch nicht spruchreif. Ein allgemeines Ergebnis, wonach eine weiträumigere Modifikation gegenüber einer engräumigen oft die absolut instabile ist, würde, wie eben schon betont, dafür sprechen, daß das Volumen der dichtesten Formart als maßgebend für Verbindungen einzusetzen sei. Aber es ist auch durchaus eine Stabilisierung einer an sich unbeständigen Modifikation innerhalb der Verbindung denkbar und bei der weiträumigen Formart der Tonerde in den Spinellen verwirklicht.

Sehr viele polymorphe Umwandlungen bringen nur kleine Raumänderungen mit sich, zu deren Nachweis eine besondere Akribie gehört. Hiervon kann die vorliegende Raumchemie gegenwärtig dort absehen, wo sie sich vorerst ohnehin mit statistischen Näherungsregeln begnügen muß.

¹⁾ E. BERZELIUS, Lehrb. I (1843), 15.

Anhang II: Notiz über Atomvolumina¹⁾ und Atombau

Die ältere Raumchemie hielt es für möglich, die Atomvolumina in Verbindungen als Multipla einer bestimmten Einheit darzustellen. Von SCHRÖDER stammt der etwas andersartige Begriff der Stere, d. h. eines Einheitsvolumens eines der Elemente einer Verbindung, durch dessen ganzzahlige Vervielfältigung sich das Molekularvolumen der Verbindung ergibt. OSTWALD²⁾ widmete dieser Anschauung, der tatsächliche Grundlagen nicht abzusprechen sind, eine sorgfältige Würdigung, vermißte aber begreiflicherweise jede physikalische Deutungsmöglichkeit und erhoffte eine solche von der Zukunft.

Zu der Frage eines etwaigen Zusammenhanges zwischen Atomvolumen und Atombau haben sich mehrere Autoren geäußert. Als gesichertes Resultat ist die Deutung der Lanthanidenkontraktion durch GOLDSCHMIDT zu nennen: Die Zunahme der Kernladung und die entsprechende Elektronenauffüllung des N-Niveaus zwischen Lanthan und Cassiopeium bewirken in dieser Gruppe und darüberhinaus eine Ionenkontraktion, die sich auch in den Molekularräumen der isomorphen Verbindungen (Oxyde, Salze) kundgibt.

Zweitens fiel unter den soeben hier besprochenen Tatsachen auf, daß die aus den Verbindungen abgeleiteten Raumbeanspruchungszahlen der Alkalimetallionen nahe gleich den Raumbeanspruchungszahlen der voranstehenden Edelgasatome sind; gleiche Zahl und Besetzung der Elektronenhüllen ergeben hier also das nahezu gleiche Volumen³⁾; der Wechsel der Kernladung auf die Raumbeanspruchung äußert sich hier innerhalb der vorläufig vorhandenen Bestimmungsgenauigkeit nicht merklich.

Drittens ergab sich, daß beim Übergang in die Ionen die Raumbeanspruchung der Alkaliatome sehr viel kleiner wurde und daß auch bei den Erdalkalimetallen eine, wenn auch geringere Raumreduktion eintritt, entsprechend der mit der Ionisierung verbundenen Einbuße einer Elektronenhülle. Bei dem Übergange eines Nichtmetallatoms (Halogen) in das Ion ist das aber nicht der Fall bzw. es tritt eine Tendenz zur Volumvergrößerung zutage, wie dies qualitativ mit der landläufigen Anschauung der Auffüllung des äußersten Niveaus mit Elektronen in Einklang gebracht werden könnte.

¹⁾ Zur Begriffsbildung und Terminologie vgl. S. 325 und 326.

²⁾ W. OSTWALD, Lehrb. 2. Aufl., I (1891), 851.

³⁾ Zwischen den Halogenionen und den Edelgasatomen besteht diese Beziehung nicht.

Wenn man die genannten Indizien für einen Zusammenhang zwischen Atombau und Raumbeanspruchung erwägt, erscheint die nachstehende Tabelle beachtenswert.

Tabelle 17

Raumbeanspruchungszahl der Elemente in Verbindungen geteilt durch die Zahl der Elektronenschalen

1	—	Li 6,3 6,3	—	C 3,4 3,4	H 5,8 5,8
2	Ne 12,6 6,3	Na 11,4 5,7	Mg 12,2 6,1	Si — —	F (11) ¹⁾ (5,5)
3	Ar 21,6 7,2	K 21,7 7,2	Ca 18,9 6,3	Ti 10,6 3,5	Cl 16 5,3
4	Kr (26,3) (6,6)	Rb 26,6 6,7	Sr 24,0 6,0	Zr 13,9 3,5	Br 21 5,3
5	X 31,9 6,3	Cs 33 6,6	Ba 30,3 6,1	Hf [13,6 2,7] ²⁾	J 28 5,6
6	—	—	—	Th 19,8 3,3	—
3	Cu 7,1 2,3	Zn 9,0 3,0	Cr 7,2 2,4	Fe-Gruppe 6,7 2,2	
4	Ag 10,1 2,5	Cd 12,7 3,2	Mo 9,4 2,3	Pd-Gruppe 8,4 2,1	
5	Au [10,1 2,0]	Hg [13,9 2,8]	W [9,5 1,9]	Pt-Gruppe [8,6 1,7]	
6	—	—	U 12,6 2,1		

Neben den Symbolen der Elemente stehen die Atom- bzw. Ionen-volumina, die die Elemente nach den vorliegenden Erfahrungen in Verbindungen besitzen. In der Reihe der Alkalimetalle sind dies die halbierten Atomvolumina. Für die Erdalkalimetalle sind die aus intermetallischen Verbindungen und Telluriden folgenden Werte aufgenommen, wobei man natürlich zweifeln kann, ob sie dem vollkommenen Ionisierungszustande entsprechen; die Beträge für die Halogenionen sind abgerundet bzw. für Br und J der Erfahrung gemäß gegen die Atomvolumina etwas vergrößert. Bei den Edelgasen kommen nur die Atomvolumina selbst in Frage und bei allen übrigen der aufgeführten Elemente sind, soweit man bisher weiß, die Atom- in den Verbindungen von den unverbundenen raumchemisch so wenig verschieden, daß die Volumina hier gleichgesetzt werden.

Nun war schon bei der Raumbeanspruchung gebundener Erdalkalimetalle (Kap. I, S. 328) aufgefallen, daß sie nahezu Multipla ganzer Zahlen sind. Diese Regel gilt allgemeiner. Die bei der Erdalkalimetallgruppe zuständigen ganzen Zahlen erweisen sich als identisch mit den Hauptquantenzahlen der äußeren Niveaus, d. h. der Zahlen der Elektronenschalen der Ionen. Teilt man die in der Tabelle gegebenen Volumina mit diesen Zahlen, so ergeben sich innerhalb jeder der angezogenen homologen Reihen ähnliche Quotienten. Das Ergebnis ist sehr merkwürdig; denn es würde bedeuten, daß die mittlere Raumbeanspruchung

¹⁾ Volumen des F in HgF (E. RAHLES); HERZ gibt als F-Nullpunktsvolumen 12.

²⁾ [] bedeutet, daß die betreffenden Elementarvolumina der Lanthanidenkontraktion unterliegen.

der Elektronenschalen in jeder homologen Reihe wenig variiert bzw. daß die Elementarvolumina ungefähr linear zur Zahl der Elektronenschalen wachsen.

Etwas Ähnliches läßt sich aus einer von GRIMM¹⁾ für die Beziehung: Radien/Periodenziffern gegebenen Figur ablesen. Die relativ zu hohen Werte in der Argonreihe sind hier wie dort charakteristisch. Es ist aber zu beachten, daß die GRIMM'sche Beziehung für eine lineare Dimension, die Radien gilt, während unsere Betrachtungen sich auf eine räumliche Größe beziehen. SOMMERFELD²⁾ hat die Atomvolumina der Elemente der zweiten bis vierten Vertikalreihe durch die Atomvolumina der ersten Vertikalreihe geteilt und die Ähnlichkeit der Quotienten festgestellt, welche Beziehung in der hier gegebenen enthalten ist. Ferner findet SOMMERFELD annähernde Übereinstimmung dieser Quotienten mit den entsprechenden Quotienten aus den „Atomgrößen“, d. h. theoretisch abgeleiteten Ausdrücken für die Radien; er macht auf das Rätselhafte der auch hier hervortretenden Tatsache aufmerksam, daß sich zwischen den linearen und kubischen Abmessungen ein Parallelismus ergibt. Die linearen Abmessungen beziehen sich auf den Begriff der Raumerfüllung, die kubischen auf die Raumbeanspruchung der Atome.

Der SCHRÖDER'sche Begriff der „Stere“ ist überlebt; zur knappen Bezeichnung der Quotienten der Tabelle 17 wollen wir aber das Wort beibehalten. Zum Befund ist zu bemerken, daß das Hafnium und die bis zur Platingruppe folgenden Elemente kleinere Steren ergeben als ihre zuständigen Homologen; die betreffenden Werte sind in eckige Klammern geschlossen. Die Ausnahme erklärt sich durch die Lanthanidenkontraktion. Es ist aber bemerkenswert, daß die Stere des Thoriums dem Atomvolumen des Diamanten, die des Urans der des Chroms gleicht, womit bei den höheren Gliedern der Reihe die Wirkung der Lanthanidenkontraktion wieder weitgehend ausgeglichen ist. Benutzt man zur Sterenberechnung die Volumina der nicht verbundenen, freien Elemente, so verschiebt sich der Befund in manchem. Bei den Alkalimetallen sagt zwar die Erfahrung, daß die Raumbeanspruchung der Valenzelektronensphäre so groß ist, wie die des Ions selbst; aber im übrigen fehlt es an Unterlagen.

In der vorliegenden Mitteilung war man bemüht, wo es nötig war, das Problematische stark zu betonen. Für den Inhalt des letzten

¹⁾ H. G. GRIMM, Handb. d. Phys. XXII, (1926), 510.

²⁾ A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. 1. Aufl. (1919), 105; vgl. auch die entsprechenden Bemerkungen in den folgenden Auflagen.

Abschnittes, der die Frage der ganzzahligen Unterteilung der Volumina fester Stoffe und damit die Frage nach der Räumlichkeit der Atome betrifft, ist dies gewiß besonders nötig. Bei der Auswahl des Materials mußte einiges willkürlich bleiben; beispielsweise wurden als Verbindungsvolumina der Erdalkalimetalle diejenigen gewählt, die nach dem zufälligen Stande des Experimentes zur Zeit als die am sichersten bestimmten gelten. Über die Raumbeanspruchung der Erden und vieler Halbmetalle und nichtmetallischer Elemente der fünften und sechsten Gruppe ist nichts ausreichendes bekannt. Angesichts ihrer Tragweite darf man die vorliegende Frage nicht auf sich beruhen lassen. Aber schon jetzt wurde die Notiz im Hinblick auf die folgenden Arbeiten angefügt, „denn die Abhandlung dessen, was nie die Neugierde gereizt hat, erweckt selten großes Interesse“ (BERZELIUS).

Anhang III: Zusammenstellung von Abhandlungen

des Institutes für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover, die ganz oder teilweise raumchemische Fragen betreffen.

Die erste Zusammenstellung des Materials enthält die Abhandlung: W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Klasse, 16. Juli 1926.

Abhandlungen über Molekular- und Atomvolumina:

1. W. BILTZ, Ein Erfahrungssatz über die Molekularvolumina der Halogene und ihrer Verbindungen, der für alle Aggregatzustände gilt. Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 241. — 2. W. BILTZ, Eine Linearbeziehung für gewisse Atomvolumina. Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 84; vgl. auch Z. Elektrochem. **28** (1922), 65. — 3. W. BILTZ, Nach Vers. von W. WEIN, Dichtemessungen an Aluminiumhalogeniden. Quecksilber als Pyknometerflüssigkeit. Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 257. — 4. W. BILTZ u. E. BIRK, Dichtemessungen an einigen einfachen und komplexen Nickel- und Kobaltsalzen. Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 34. — 5. W. BILTZ u. E. BIRK, Über die KOPF'sche Volumenregel bei kristallisierten Stoffen und über „gleichraumige“ Komplexverbindungen. Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 125; vgl. auch W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 116. — 6. W. BILTZ, Notiz über das Volumen des Wassers in Calciumsulfathydraten. Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 231. — 7. C. MESSERKNECHT u. W. BILTZ, Über die Dichten der Berylliumhalogenide. Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 152. — 8. W. BILTZ, Nach Vers. von F. SPECHT, Die Volumina der Metaheulandite. Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1926), 10. — 9. E. BIRK u. W. BILTZ, Isomere Chromchloridhydrate und Chromchlorürhexahydrat. Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1926), 20. — 10. E. BIRK u. W. BILTZ, Volumina einiger komplexer Kobaltsalze. Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 115. — 11. E. BIRK, Die Volumina von Chloro- und Aquokobaltiaken. Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 111. — 12. W. BILTZ, Nach Vers. von H. HERZER, Das Volumen des Ammoniaks in einigen Ammoniakaten der Cupro-, Silber- und Aurohalogenide. Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 96. — 13. W. BILTZ, Beispiele aus der organischen Chemie für den Volumensatz

der festen Stoffe. Ann. d. Chem. **453** (1927), 259. — 14. W. KLEMM u. L. KLEMM, Über die Molekularvolumina der methylierten Harnsäuren. Ann. d. Chem. **453** (1927), 279. — 15. W. KLEMM, Die Dichten der festen Indiumtrihalogenide. Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 235. — 16. E. BIRK, Die Volumina von Nitrat- und Nitritokobaltischen. Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 241. — 17. W. BILTZ, Zur Raumchemie und Magnetochemie fester Cyanide. Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 161. — 18. W. BILTZ u. G. BALZ, Das Volumen des Ammoniaks in kristallisierten Ammoniumsalzen. Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 327. — 19. W. BILTZ u. C. FENDIUS, Über die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns. Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 385. — 20. E. BIRK, Dichtemessungen an Jodchloriden. Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 395. — 21. W. BILTZ, Notiz über die Raumbeanspruchung von Wasserstoff in Metallhydriden. Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 42. Diese Abhandlung ist irrtümlich mit Nr. 20 beziffert worden. — 22. W. BILTZ, A. LEMKE u. K. MEISEL, Über γ -Ton-erde und Spinelle. Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 373. — 23. W. BILTZ u. A. SAPPER, Alkylverbindungen von Metallen und Halbmetallen. Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 387. — 24. W. BILTZ, E. WÜNNENBERG, W. FISCHER u. A. SAPPER, Technische Erfahrungen bei volumetrischen Messungen von Tieftemperaturdichten. Z. phys. Chem. A., z. Z. im Druck. — 25. W. BILTZ, W. FISCHER u. E. WÜNNENBERG, Über die Raumbeanspruchung kristallisierter organischer Stoffe bei tiefen Temperaturen. Z. phys. Chem. A., z. Z. im Druck. — 26. W. FISCHER u. A. LEMKE, Die Molekularvolumina einiger Silber- und Kaliumsalze von einbasischen Fettsäuren. Z. phys. Chem. A., z. Z. im Druck. — 27. E. WÜNNENBERG, W. FISCHER u. W. BILTZ, Über die Raumbeanspruchung einiger Zellulosepräparate und das Gasaufnahmevermögen von Acetylzellulose. Z. phys. Chem. A., z. Z. im Druck. — 28. L. u. W. KLEMM, Die Molekularvolumina von einigen substituierten Benzoesäuren. Z. phys. Chem. A., z. Z. im Druck. — 29. W. BILTZ, Drei Ordnungsprinzipien des Volumensatzes der festen Stoffe. Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 321. — 30. W. BILTZ, W. FISCHER u. E. WÜNNENBERG, Über die Molekularvolumina der kristallisierten Stickstoffoxyde. Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 351.

Weiteres Material über intermetallische Verbindungen findet sich bei W. BILTZ und Mitarbeitern, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 141; **134** (1924), 1, 13, 25; **140** (1924), 261.

Ferner Varia in folgenden Abhandlungen: W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Thiohydrate. Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 171. — W. BILTZ u. C. MAU, Über die Ammoniakate der Cadmium- und Quecksilberhalogenide. Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 170. — W. KLEMM mit J. ROCKSTROH, Dichtemessungen an Chloriden. Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 235. — W. KLEMM, Messungen an Indiumhalogeniden. I. Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 252. — W. BILTZ u. H. MÜLLER, Über Uranoxyde. Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 257. — E. BIRK, Über Kobaltfluoridhydrat. Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 284. — W. BILTZ u. W. FISCHER, Das System Cupro/Cuprichlorid. Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 290. — W. BILTZ, K. A. KLATTE u. E. RAHLFS, Varia aus der Chemie der Ammoniakate und Pyridinverbindungen. Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 339. — W. BILTZ u. E. RAHLFS, Über Reaktionsermöglichung durch Gitterweitung und über Ammoniakate der Fluoride. Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 351. — W. KLEMM, W. TILK u. S. v. MÜLLENHEIM, Dilatometrische Messung der Wärme-

ausdehnung zersetzlicher kristallisierter Salze. Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 1. — W. FISCHER u. W. BILTZ, Über die Verwandtschaft von Chlor und anderen Halogenen zum Golde. Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 81. — W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Beiträge zur Kenntnis der Samariumhalogenide. Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 181. — W. KLEMM, K. MEISEL u. H. U. v. VOGEL, Über die Sulfide der seltenen Erden. Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 123. — H. FENDIUS, Über Molvolumina von Oxyden des Cr, Mo, W, V, Nb, Ta und von Bromiden und Jodiden des Mo und W. Diplomarbeit 1928 und Dissertation. — F. WEIBKE, Über Raumbeanspruchung binärer Verbindungen vom Typus der Legierungen und vom Typus der Salze. Diplomarbeit 1928 und Dissertation 1930. — A. LEMKE, Über Volumina von Karbonaten, Silikaten und Formiaten. Diplomarbeit 1928 und Dissertation. — W. TILK, Molvolumina von Galliumhalogeniden. Dissertation 1930. — W. BILTZ u. A. SAPPER, Molvolumina von halogenierten Methanderivaten, Halogeniden der vierten und fünften Gruppe und einigen anderen Stoffen. Erscheint demnächst in der Zeitschrift für anorganische und allgemeinen Chemie.

Herrn W. FISCHER bin ich für die freundliche Unterstützung bei der Redaktion dieser Abhandlung zu großem Danke verpflichtet.

Hannover, Technische Hochschule.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1930.

Über Molekular- und Atomvolumina. 30¹⁾

Die

Tieftemperaturvolumina der kristallisierten Stickstoffoxyde

VON WILHELM BILTZ, WERNER FISCHER U. ELISABETH WÜNNENBERG²⁾

Mit 3 Figuren im Text

Zur Messung der Tieftemperaturdichten von N_2O , NO , N_2O_3 und N_2O_4 ließ man die Gase in einem Pyknometer erstarren, dessen Restvolumen mit gasförmigem Wasserstoff ausgemessen wurde. Das Volumen dieses Wasserstoffs wurde gasvolumetrisch unter Benutzung einer Anordnung von F. A. HENGLEIN³⁾ bestimmt. In gleicher Weise sind in den letzten Jahren bei uns sehr zahlreiche Messungen ausgeführt worden; über die dabei gesammelten technischen Erfahrungen wird zusammenfassend an anderer Stelle⁴⁾ berichtet. Die nachfolgenden Angaben beschränken sich auf die Kennzeichnung und Beurteilung des vorliegenden Sonderfalles. Zur Messung des Stickstoffpentoxyds bedienten wir uns eines pyknometrischen Verfahrens mit verflüssigtem Sauerstoff als Sperrflüssigkeit. Man hatte dabei den Vorteil, von dem empfindlichen Stoffe nur einige Zehntel Gramm zu benötigen und seine Berührung mit Wasserstoff zu vermeiden. Wie sich ergab, läßt sich nach dieser grundsätzlich nicht neuen⁵⁾ Arbeitsweise mit einer Genauigkeit arbeiten, die besser ist, als es die Definiertheit unserer Stickstoffpentoxydpräparate war.

1. Die Tieftemperaturdichten von kristallisierten N_2O , NO , N_2O_3 und N_2O_4

Gasvolumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Substanzvolumina. Das in dem Vorratskolben *K* von etwa 3 bis 5 Liter Inhalt enthaltene Gas wurde durch Abkühlen des Pykno-

¹⁾ Abh. 29 W. BILTZ; vgl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Ausführliches über die Messungen wird Fräulein WÜNNENBERG in ihrer Dissertation berichten.

³⁾ F. A. HENGLEIN, Z. phys. Chem. 115 (1925), 99.

⁴⁾ Z. phys. Ch. (A)., z. Z. im Druck.

⁵⁾ Vgl. F. SIMON u. F. KIPPERT, Z. phys. Chem. 135 (1928), 125; O. RUFF u. J. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 172.

mers P (vgl. die schematische Fig. 1) daselbst verdichtet und ein etwa bleibender geringer Gasrest nach Schließen von H_2 durch Evakuieren entfernt. Man füllte dann das Pyknometer P , das Hilfsvolumen Z und die Leitung mit reinem, trockenem Wasserstoff vom Drucke p_1 , schloß Hahn H_1 , veränderte den in Z und in der Leitung herrschenden Druck auf p_2 , schloß H_3 und stellte dann durch Öffnen von H_1 den Druckausgleich zwischen Pyknometer und Z her und erhielt damit den Enddruck p_3 . Das Wasserstoffvolumen V im Pyknometer

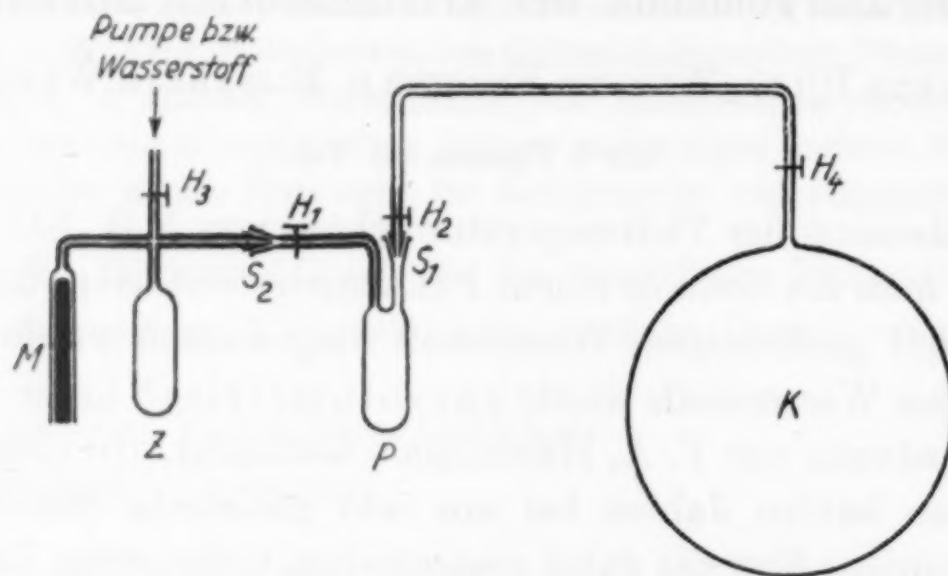


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung von N_2O , NO und N_2O_3

läßt sich dann nach der Gasgleichung berechnen, wenn Z bekannt ist und man die Temperaturen im Pyknometer und im Vergleichsvolumen kennt. Die letztere, bei Zimmertemperatur liegende Temperatur T_2 war ohne weiteres konstant zu halten. Die Tieftemperaturen des Pyknometers blieben mit siedendem Stickstoff als Kühlmittel im allgemeinen ebenfalls während der Zeit der Messung gleich. Bei Verwendung von Kohlensäureschnee sind kleine Unterschiede nicht immer zu vermeiden; es bezeichnet T_1 die Temperatur bei der Beobachtung des Druckes p_1 ; T_3 die Temperatur bei Ablesung von p_3 . Einen nicht zu vernachlässigenden Fehler bildet die Abweichung des Wasserstoffs vom Idealzustande der Gase. An dieser Stelle soll der Hinweis¹⁾ genügen, daß der Korrekturbetrag über -164° von den beobachteten Druckwerten zu subtrahieren, bei tieferen Temperaturen zu addieren ist. Für p_1 kommt nur die Temperatur T_1 , für p_2 nur die Temperatur T_2 in Betracht. Aber der Ausgleichsdruck p_3 betrifft verschieden temperierte Volumina, nämlich sowohl das Volumen Z von hoher Temperatur, wie das Volumen V von tiefer Temperatur. Man hat demnach

¹⁾ Näheres vgl. Z. phys. Chem. A., in einer im Druck befindlichen Abhandlung.

zwischen zwei korrigierten Drucken p_3' und p_3'' zu unterscheiden und erhält als allgemeinen Endausdruck zur Berechnung von V :

$$\frac{V \cdot p_1'}{T_1} + \frac{Z \cdot p_2'}{T_2} = \frac{V \cdot p_3''}{T_3} + \frac{Z \cdot p_3'}{T_2}.$$

Hierin bedeuten alle Druckwerte die korrigierten Ablesungen. Z wird gasvolumetrisch mittels eines Pyknometers bestimmt, dessen Volumen man auswägt. Ebenfalls gasvolumetrisch verfuhr man zu der im Laufe der Untersuchung bei verschieden zusammengestellten Apparaturen mehrfach nötig werdenden Bestimmung des Inhaltes von Leitungsstücken. Zur Berechnung der absoluten Temperaturen aus den beobachteten setzte man den absoluten Nullpunkt mit $-273,1^\circ$ ein.

Ein Beispiel für die Messungen gibt das folgende Protokoll für Stickstoffoxydul:

Tabelle 1

$Z = 34,660 \text{ cm}^3$; Inhalt des Pyknometers bei 20° : 28,908;
bei -195° : 28,661. Einwaage zu 1. und 2. 13,061 g; zu 3. 13,112 g

p_1'	p_2'	p_3'	p_3''		Restvol. V	Substanzvol.
1.						
770,5 ₅	160,6 ₅	580,8	581,6	$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_3 = 77,8^0 \\ T_2 = 292,0_5^0 \end{array} \right.$	20,532	
581,6	73,0	423,5	423,9		20,522	
770,4 ₅	174,8	585,0	585,9		20,523	
585,9	96,1 ₅	433,6 ₅	434,1		20,529	
					20,527 cm ³	8,134 cm ³
2. Nach Auftauen und Wiedererstarren der Probe						
788,7 ₅	142,0	587,4 ₅	588,3 ₅	$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_3 = 77,8_2^0 \\ T_2 = 292,1^0 \end{array} \right.$	20,525	
588,3 ₅	72,5 ₅	428,1	428,5		20,539	
					20,532 cm ³	
3. Nach erneuter Kondensation der vergasten Probe						
720,0 ₅	174,4	549,7 ₅	550,5	$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_3 = 77,90^0 \\ T_2 = 291,7^0 \\ T_2 = 291,65^0 \end{array} \right.$	20,491	
550,5	69,0	400,4	400,7 ₅		20,484	
762,0 ₅	135,6 ₅	566,5 ₅	567,3 ₅		20,489	
567,3 ₅	98,6 ₅	421,0 ₅	421,4 ₅		20,458	
					20,481 cm ³	

Bestimmung der Substanzgewichte. Hierzu ermittelte man das Gesamtvolumen der von der Probesubstanz als Gas unter Normalbedingungen erfüllten Räume, also der Vorratskolben K (Fig. 1), deren Räume bis zu den Verschlußhähnen mit luftfreiem Wasser ausgewogen waren; des Leitungstückes von H_4 bis zum Pyknometerhahn H_2 , dessen Inhalt gasvolumetrisch gemessen wurde; des Pyknometers P und des Hilfsvolumens Z bis zur Manometernullpunktmarke, die ohnehin bekannt sein mußten. Dabei wurde berücksichtigt, daß

in den verschiedenen Abteilungen nicht genau die gleiche Temperatur herrschte. Der Druck, welcher abgelesen wurde, wenn diese Raumsumme von dem Versuchsgas erfüllt war, wurde, da es sich hier nicht, wie bei den volumetrischen Messungen, um Relativablesungen handelte, mit dem korrigierten Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers ($\alpha_{\text{Hg}} - \alpha_{\text{Glasskala}}$) auf Absolutdruck korrigiert und vermindert um einen bei der Verdichtung des Gases etwa im Vorratskolben verbleibenden kleinen Restdruck. N_2O_3 wurde im Apparate aus NO und O_2 synthetisiert; N_2O_4 konnte als solches gewogen werden; die Wägung wurde auf das Vakuum reduziert. Für die übrigen Gase wurden als Litergewichte unter Normalbedingungen die folgenden Werte benutzt:

N_2O	1,9777 g
NO	1,3402 g
O_2	1,4289 g.

Herstellung der Präparate. Stickstoffoxydul aus Ammoniumnitrat wurde über gesättigter Kochsalzlösung in einem Gasometer gesammelt und von dort über festes Kaliumkarbonat, dann zur Absorption von NO durch Ferrosulfatlösung, ferner zur Beseitigung etwaiger Reste freien Chlors (aus einem Salmiakgehalte des Ammoniumnitrates) durch Kalilauge und zur Trocknung durch Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd geleitet. Dann wurde das Präparat mittels siedenden Stickstoffs verdichtet und dreimal in einer Stockschen Apparatur fraktioniert destilliert. Zur Prüfung auf Reinheit bestimmte man den Erstarrungspunkt bei Anwesenheit eines Impfkristalls; er lag zwischen $-91,7$ und $-90,8^\circ$. J. DE SMEDT und W. H. KEESOM¹⁾ geben $-90,5^\circ$ an. Eine weitere Prüfung auf Reinheit und Einheitlichkeit ergab sich beim Abdunsten des letzten Destillates in die evakuierten Vorratskolben; am Anfange, in der Mitte und am Schlusse des Abdunstens wurde die Tension der Flüssigkeit bei $-98,8$ bis $-99,3^\circ$ gemessen und dafür ohne Gang 300—320 mm gefunden; G. A. BURRELL und J. W. ROBERTSON²⁾ geben für $-99,5^\circ$ 300 mm an.

Stickoxyd wurde durch Zersetzung einer etwa 30%igen Natriumnitritlösung mit 50%iger Schwefelsäure dargestellt. Mit den zuerst entwickelten Anteilen des Gases wurde die vorher evakuierte Apparatur mehrfach ausgespült und dadurch die Entstehung größerer

¹⁾ J. DE SMEDT u. W. H. KEESOM, Kkl. Akadem. van Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. Afd. **33** (1924), 571.

²⁾ G. A. BURRELL u. J. W. ROBERTSON, Journ. Am. Chem. Soc. **37** (1915), S. 2691.

Mengen von Stickstoffdioxyd verhindert. Die im Gase selbst enthaltenen Stickstoffdioxydanteile wurden in konz. Schwefelsäure absorbiert. Das weiterhin noch mit Phosphorpentoxyd getrocknete Präparat wurde ähnlich wie beim Stickstoffoxydul fraktioniert destilliert. Der Dampfdruck des Stoffes im Schmelzpunkte betrug 166 mm; FR. A. HENGLEIN und H. KRÜGER¹⁾ hatten 165,7 mm gefunden; H. L. JOHNSTON und W. F. GIAUQUE²⁾ 164,4 mm. Im flüssigen Zustande erschienen unsere Präparate schieferblau, etwa wie flüssiger Sauerstoff. Das deckte sich mit der Beobachtung von HENGLEIN und KRÜGER; aber das feste Stickoxydpräparat dieser Autoren wird als reinweiß beschrieben und das war bei dem unseren nur der Fall, wenn es als Schnee oder Reif in lockeren Kristallen (vermutlich direkt aus der Dampfphase entstanden) vorlag, während es als dichtes Eis ebenfalls schieferblau war. Natürlich dachten wir zunächst an eine Verunreinigung durch NO₂; aber eine solche lag nicht vor. Die blaue Farbe ist zweifellos die Eigenfarbe des dicht kristallinen Stoffes. Neuerdings haben JOHNSTON und GIAUQUE²⁾ die Farben von festen und flüssigen Stickoxydpräparaten ausführlich beschrieben, und mit dieser Beschreibung deckt sich unser Befund vollkommen.

Stickstofftrioxyd. Zwei 5-Literkolben von genau bekanntem Inhalt wurden mit reinem Stickoxyd gefüllt; ein etwa 3 Liter fassender, ebenfalls geeichter Kolben wurde mit mehrfach fraktioniert destilliertem Sauerstoff beschickt, dessen Reinheit durch Vergleich des Dampfdruckes mit einem Sauerstoff-Dampfdruckthermometer kontrolliert wurde. Die Ableitungen aller drei Kolben wurden an das Zuleitungsrohr eines Meßgefäßes angeschmolzen, das sich von den bisher verwendeten (vgl. Fig. 1) gasvolumetrischen Pyknometern nur dadurch unterschied, daß es keinen Zuleitungshahn H_2 mit Kapillarschliff S_1 besaß, sondern an dieser Stelle ein zum späteren Abschmelzen bestimmtes Kapillarrohr; die Verbindung des Pyknometers mit dem Hilfvolumen bestand aus dem üblichen Hahnrohr H_1 und Schliff S_2 . An der Beschickungsstelle wollte man aber einen Hahn und einen Schliff vermeiden, weil diese dem bei der Synthese des N₂O₃ zuweilen unvermeidbaren Überdruck nicht mit Sicherheit standhielten und zudem das Hahnfett bei der notwendig werdenden längeren Berührung mit dem nitrosen Gase reagierte. Man bestimmte zunächst durch Druck- und Temperaturmessung den NO-Inhalt der beiden Vorratskolben und berechnete dann aus dem bekannten Volumen des

¹⁾ FR. A. HENGLEIN u. H. KRÜGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 181.

²⁾ H. L. JOHNSTON u. W. F. GIAUQUE, Journ. Am. Chem. Soc. **51** (1929), 3204.

Sauerstoffkolbens und seiner Temperatur, wie groß der Druck darin sein mußte, damit er die zur genauen N_2O_3 -Synthese nötige Sauerstoffmenge enthielt. Diesen Druck stellte man dann in dem Sauerstoffkolben durch vorsichtiges Evakuieren her, wobei man sich des Hilfsvolumens Z als Druckschleuse bediente. Nachdem bei geschlossenen Kolbenhähnen dann Pyknometer, Hilfsvolumen und Leitung evakuiert waren, befanden sich in der Apparatur die äquivalenten Reagenzienmengen, und die Synthese wurde im Pyknometer unter Kühlung mit siedendem Stickstoff vorgenommen. Es verdichtete sich dabei zunächst das leichter kondensierbare NO im Überschusse und man erhielt darüber Schichten anderer Zusammensetzung; deshalb mußten Auftauen, Verdampfen und Wiederverdichten öfters wiederholt werden¹⁾. Beim Verdampfen war große Vorsicht vonnöten, weil die Vervollständigung der Reaktion zwischen den auftauenden Reagenzien eine bisweilen ruckartige Drucksteigerung zur Folge hatte. Schließlich blieb im ganzen Geräte nur ein kleiner Restdruck übrig, der kaum 0,02% der gesamten Substanzmasse entsprach und entfernt wurde. Darauf wurde die Kapillare abgeschmolzen und die Messung vorgenommen; das Leervolumen des Meßgefäßes wurde nachträglich bestimmt.

Stickstofftetroxyd. Ein Gemisch von Stickoxyd und getrocknetem überschüssigen Bombensauerstoff wurde abgekühlt, das durch Phosphorpentoxyd getrocknete Kondensat mehrfach im Sauerstoffstrome destilliert und das Präparat schließlich im Meßgefäße als eine bei der Temperatur des Kohlensäureschnees hellgelbe, beinahe weiße Masse verdichtet. Zur Reinheitskontrolle bestimmte man die Siedetemperatur statisch. Dabei befand sich das Präparat in einem Wasserbade von bekannter Temperatur und ein mit Hahn versehenes Ableitungsrohr des N_2O_4 -Gefäßes tauchte etwa 1 cm tief in eine starke Phosphorsäurelösung. Die Vorrichtung wirkte wie ein Isoteniscope: wenn die Phosphorsäurelösung im Eintauchrohre weder fiel noch stieg, herrschte über dem N_2O_4 der Atmosphärendruck. Die Siedetemperatur unserer Präparate ergab sich so vor der letzten Fraktionierung zu 21,1°, die des Rückstandes zu 21,15° jeweils bei 759 mm. F. E. C. SCHEFFER und J. P. TREUB²⁾ hatten bei ebenfalls statischer Messung 21,2° (760 mm) gefunden, während sich anderen Autoren nach dynamischen Verfahren z. T. wesentlich höhere Tempe-

¹⁾ Sollte dabei die Homogenisierung nicht ganz vollständig geworden sein, so ist das für die Dichtebestimmung belanglos, weil sich das Volumen von N_2O_3 als additiv in bezug auf NO und NO_2 ergab (s. w. unten).

²⁾ F. E. C. SCHEFFER u. J. P. TREUB, Z. phys. Chem. 81 (1913), 308.

raturen ergeben hatten; aber bei diesem in der Nähe der normalen Raumtemperatur siedenden Stoffe scheint gerade das dynamische Verfahren nicht sehr geeignet.

Messungsergebnisse. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt (vgl. dazu auch Tabelle 1). Nr. 1—3 betrifft ein

Tabelle 2

Nr.	Stoff	Einwaage korr. g	t° C	Zahl der gemittelt. Messung.	Dichte g/cm ³	Mol- Vol.	Mittlere Ab- weichg. ¹⁾ in ‰	Mol-Vol. Mittel
1	N ₂ O	13,061	−195	4	1,606	27,41	0,3	27,4
2	N ₂ O	13,061	−195	2	1,607	27,40	0,9	
3	N ₂ O	13,112	−195	4	1,603	27,46	1,0	
4	NO Präparat I.	13,662	−195	2	1,562	19,21	0,1	19,3
5	NO Präparat II	13,142	−195	4	1,551	19,35	1,3	
6	N ₂ O ₃	{ 13,6637 NO + 3,6426 O ₂	−195	4	1,782	42,67	0,8	42,7
7	N ₂ O ₄ Präparat I	11,284	−195	6	1,981	46,46	1,3	46,5
8	N ₂ O ₄ Präparat II	25,238	−195	4	1,976	46,57	0,6	
9	N ₂ O ₄ Präparat I	11,284	−79	4	1,902 ₅	48,36	0,7	48,4 ₅
10	N ₂ O ₄ Präparat II	25,238	−79	4	1,896	48,53	0,4	

und dasselbe Präparat von Stickstoffoxydul, das aber von Versuch zu Versuch frisch aufgetaut bzw. vergast wurde. Vom Stickoxyd wurden zwei unabhängig hergestellte Präparate gemessen. Stickoxyd besitzt bei −195° einen Dampfdruck von 0,1 mm, der zwar für die Konstanz der Substanzmenge ohne jeden Belang ist; aber bei den Druckmessungen variierte man der Vorsicht halber hier doch die Wasserstoffdrucke stärker als sonst und auch so, daß gelegentlich der Anfangsdruck im Pyknometer kleiner als der im Hilfsvolumen war. Die umständliche Herstellung und Verdichtung von N₂O₃ wurde nur einmal durchgeführt; das Ergebnis ordnet sich den übrigen einwandfrei zu. Festes Stickstofftetroxyd besitzt schon bei der Temperatur des Kohlensäureschnees keinen merklichen Dampfdruck mehr; man konnte hier also bei zwei Temperaturen die Dichte bestimmen; das war sehr willkommen, weil man hierdurch einen Wert für den Ausdehnungskoeffizienten dieses Oxyds und damit auch einen Anhalt für die Temperaturabhängigkeit des Volumens der verwandten Stoffe erhielt. Der Temperaturkoeffizient α , d. h. der Volumunterschied pro Kubikzentimeter und Grad zwischen −79° und −195° ergab sich

¹⁾ Vgl. die bei der Z. phys. Chem. A. z. Z. im Druck befindliche Abhandlung über die Raumbeanspruchung kristallisierter organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen.

für N_2O_4 zu $360 \cdot 10^{-6}$; er liegt also ähnlich, wie der vieler Stoffe mit Molekülgitter von ähnlichem Schmelzpunkte.

II. Die Dichte von Stickstoffpentoxyd bei -195°

Flüssiger Sauerstoff als pyknometrische Sperrflüssigkeit

Pyknometerverfahren mit flüssigem Sauerstoff. Das wie vorher mit dem Manometer M und der Pumpe verbundene Hilfsvolumen Z (vgl. Fig. 2, Seite 361) wurde mit einem ausgemessenen Sauerstoffkolben K von etwa 3 Liter Inhalt und einem Pyknometer P verbunden, dessen kapillarer Ansatzteil unterhalb c mit einer geeichten Teilung versehen war. Der Inhalt eines solchen Pyknometers betrug nur $0,8\text{--}1,5\text{ cm}^3$, seine Gestalt war die einer länglichen Birne oder — im Falle der Stickstoffpentoxydmessungen geeigneter — eine U-förmige, wie in der Figur gezeichnet. In dem mit Substanz beschickten Pyknometer verdichtete man durch Abkühlen mit siedendem Stickstoff so viel Sauerstoff aus dem Vorratskolben, daß der Meniskus der Flüssigkeit in der Skala stand und schloß dann den Hahn H_2 . Um ablesen zu können, verwendete man einen unversilberten Weinholdbecher für den Stickstoff. Der Sauerstoffinhalt des Pyknometers wurde gasvolumetrisch ermittelt, indem man vor und nach dem Verdichten Drucke und Temperaturen im Sauerstoffvorratskolben K , Hilfsvolumen Z und in der Leitung zwischen den Hähnen H_1 , H_2 und H_4 bestimmte und berücksichtigte, daß ein Teil des rechts von H_2 befindlichen Sauerstoffs sich in dem Raume zwischen dem Meniskus des verflüssigten Gases und dem Hahne H_2 als Gas befand. Das Volumen dieses Teiles war vorher gasvolumetrisch bestimmt worden, der darin herrschende Druck war durch die Sauerstofftension bei der Temperatur des Stickstoffbades gegeben. Aus dem Gewichte des verdichteten Sauerstoffs und seiner Dichte ergab sich sein Volumen und damit als Differenz gegen das Gesamtvolumen des Pyknometers das Volumen der Substanz.

Zunächst wurde die Dichte des verflüssigten Sauerstoffs bei -195° neu bestimmt. In Tabelle 3 ist ein Versuchsprotokoll wiedergegeben. Der Gesamtinhalt des Pyknometers bis zum abgelesenen Meniskus wurde durch Auswägen mit ausgekochtem Wasser bei Zimmertemperatur und Umrechnen mit $\alpha_{\text{kub.}} = 25 \cdot 10^{-6}$ auf -195° zu $0,8365\text{ cm}^3$ bestimmt; die Dichte des Sauerstoffs ist mithin 1,1955. Eine zweite Messung ergab 1,1950. Der mittlere Wert **1,1953** wurde den folgenden in ganz derselben Weise ausgeführten Messungen zugrunde gelegt; er ist nur wenig tiefer, als die Werte nach BALY

und DONNAN, 1,2008, nach MATHIAS und KAMERLINGH ONNES, 1,20 (interpol.) und INGLIS und COATES, 1,21 (interpol.); aber wesentlich höher als der von DEWAR 1,1700.

Tabelle 3

	cm ³	Temperatur der Räume		Korrigierte Drucke in den Räumen		Die durch Verdichtung den betreffenden Räumen entzogene Sauerstoff- menge V, ausgedrückt in cm ³ bei 0° u. 760 mm ¹)
		vor der Ver- dichtung	nach der Ver- dichtung	vor der Ver- dichtung	nach der Ver- dichtung	
		t_A ° C	t_E ° C	p_A mm	p_E mm	
r_1 Raum des Sauerstoffkolbens, durch Auswägen ermittelt:	3506	17,6	17,8	670,15	511,95	687,2
r_2 Raum der Leitung zwischen H_1 , H_2 und H_4 , gasvolum. ermittelt:	33,5	18,4	18,25	670,15	511,95	6,5
r_3 Raum des Hilfsvolumens bis zur Manometernullmarke, gasvolumetrisch ermittelt:	34,65	16,6	16,6	670,15	511,95	6,8
Raum zwischen Meniskus und H_2 :	2,95	17	17	0	180 ²⁾	700,5 cm ³
						— 0,65
						699,85 cm ³ O ₂ = 1,0000 g O ₂

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurde ferner an der Bestimmung der Dichte eines aus dem Schmelzflusse erstarrten Kaliumchlorids bei -195° erprobt.

Tabelle 4

Dichtemessung von Kaliumchlorid

Verdichtete O ₂ -Menge in g	in cm ³	Gesamtvol. des Pyknometers bis Meniskus in cm ³	Volumen des KCl in cm ³	Einwaage g KCl korr.	$d - 195/4^\circ$
0,7627	0,6381	1,0141	0,3760	0,7655	2,036
0,7609	0,6366	1,0131	0,3765	0,7655	2,033

¹⁾ Berechnet nach:

$$V = \frac{r_n \cdot 273,1 \cdot p_A}{T_A \cdot 760} - \frac{r_n \cdot 273,1 \cdot p_E}{T_E \cdot 760}$$

²⁾ Gegeben durch die Sauerstofftension bei -195° .

A. SAPPER hatte damit übereinstimmend hier bei -195° gasvolumetrisch 2,036 gefunden. F. A. HENGLEIN¹⁾ gibt zwar den niedrigeren Wert 2,027₇ für -184° an; werden seine Beobachtungszahlen aber mit Berücksichtigung der Abweichung des Wasserstoffs vom Idealzustand ausgewertet, so folgt 2,033. Die Abweichungen liegen bei 1₀₀ und man kann somit auch mit sehr kleinen Substanzmengen bei tiefen Temperaturen eine Meßgenauigkeit erreichen, die nur für sehr reine Stoffe voll ausgenutzt wird, was beim Stickstoffpentoxyd sicherlich nicht der Fall war.

Darstellung von Stickstoffpentoxyd.²⁾ Ein Brei aus gleichen Gewichtsteilen Salpetersäure ($d = 1,50$) und Phosphorpentoxyd wurde im Wasserstrahlvakuum langsam bis auf 30° erhitzt und das abdestillierende Stickstoffpentoxyd nach Passieren eines U-Rohres mit P_2O_5 in einer mit Kohlensäureschnee gekühlten Vorlage aufgefangen, die mit etwas P_2O_5 beschickt war. Aus dieser wurde es, ebenfalls im Wasserstrahlvakuum und über P_2O_5 in eine zweite Vorlage übergetrieben, die eine seitliche Zuleitung für ozonisierten Sauerstoff³⁾ trug. Man setzte dann den Ozon/Sauerstoffstrom an und überließ das Präparat einer sehr langsamen Erwärmung, indem man das zum Kühlen der Vorlage verwendete Kohlensäureschneebad allmählich senkte; der Inhalt der Vorlage verfärbte sich im Laufe der fortschreitenden Erwärmung unten etwas nach gelb. Die im Ozonstrome vergaste Substanz konnte aber in reinweißen Kristallen in dem Pyknometergefäß gesammelt werden. Zum Übertreiben von 0,5 g Reinpräparat brauchte man etwa 2 Stunden. Die Form des in Fig. 2 abgebildeten Pyknometergefäßes gestattete hinreichend Sublimat im rechten Teile zu verdichten, ohne daß sich das Zuleitungsrohr bei a und das als Ableitung dienende kalibrierte Kapillarrohr c verstopften. Als Abschluß gegen die Leitung in den Abzug diente bei b ein Blasenähler mit Schwefelsäure. Die gesamte Apparatur von dem mit Phosphorpentoxyd/Salpetersäurebrei beschickten Destillierkolben an bis zum Blasenähler bestand aus einem Stücke Glas, von dem nacheinander die nicht mehr benötigten Teile abgeschmolzen wurden. Nach Beendigung der Darstellung wurde das Zuleitungsrohr bei a und das

¹⁾ A. HENGLEIN, Z. phys. Chem. 115 (1925), 115.

²⁾ Vgl. F. RUSS u. E. POKORNY, Wien. Monatsheft 34 (1913), 1051; ferner F. DANIELS u. A. C. BRIGHT, Journ. Am. Chem. Soc. 42 (1920), 1132.

³⁾ Geliefert von einem Siemensozonisator mit 10000 Volt Sekundärspannung. Strömungsweg des Sauerstoffs in der Entladungszone 3 m bei einem Querschnitt der Leitung von 1,5 cm². Strömungsgeschwindigkeit etwa 2—3 Liter pro Stunde.

Ableitungsrohr des Pyknometers bei *b* abgeschmolzen und das Pyknometer mittels seines seitlichen, bis dahin geschlossen gehaltenen Konusschliffs *S*₁ an das Meßgerät angesetzt.

Als einziger Fremdbestandteil des Stickstoffpentoxyds kam N_2O_4 in Betracht. Das unmittelbarste Kriterium für die Reinheit unseres Pentoxyds scheint uns, abgesehen von seinem Äußeren, die Übereinstimmung der Dichten dreier gesondert hergestellter Präparate zu sein. Der Schmelzpunkt ist zur Reinheitskontrolle schwerlich zu

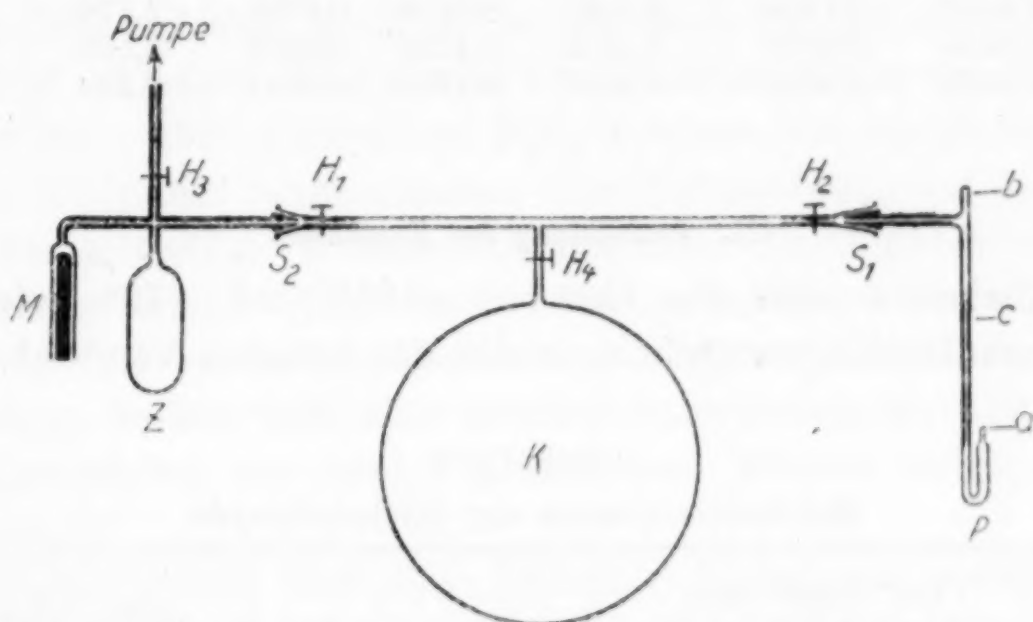


Fig. 2. Anordnung zur Dichtemessung mit flüssigem Sauerstoff

brauchen, weil dabei Dissoziation nicht zu vermeiden ist und auch manche der früher angewandten maßanalytischen Begutachtungen sind wenig empfindlich. Ein gasanalytisches Verfahren, das auf Zersetzung des Pentoxyds in Tetroxyd und Sauerstoff, Ausfrieren des Tetroxyds und Messen des übrigbleibenden Sauerstoffs beruhte, konnten wir nicht ohne einige Prozente Verlust durchführen. Da Tetroxyd ein dem Pentoxyd sehr ähnliches Volumen besitzt, könnte selbst bei ungünstigster Bewertung dieser Analyse der Betrag des Pentoxydvolumens durch Anwesenheit von Tetroxyd höchstens um 0,4% zu groß sein und ähnliche Abweichungen kommen in der nachfolgenden Messungsreihe auch sonst vor.

Messung von Stickstoffpentoxyd bei -195° . Die Übersichtung des Präparates mit flüssigem Sauerstoff und die Bestimmung des Volumens dieses Sauerstoffs wurden vorgenommen wie beschrieben. Die Bestimmung des Stickstoffpentoxydgewichtes erfolgte durch Wägen nach Abschluß der volumetrischen Messung und Abschmelzen bei *c* und durch Zurückwägen des leeren Pyknometers; schließlich wurde der Raum des Pyknometers selbst ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5
Dichtemessung von Stickstoffpentoxyd

Präparat	Verdichtete O ₂ -Menge		Vol. des Pyknometers bis zum Meniskus in cm ³	Vol. des N ₂ O ₅ in cm ³	Einwaage g N ₂ O ₅ korrr.	$d_{-195/40}$	Mol-Vol. bei -195°
	in g	in cm ³					
I	0,8613	0,7206	0,8347	0,1141	0,2502	2,193	49,26
II	1,4305	1,1968	1,5066	0,3098	0,6766	2,184	49,46
II	1,4293	1,1958	1,5067	0,3109	0,6766	2,176	49,63
III	1,0850	0,9078	1,0666	0,1588	0,3474	2,188	49,38
III	1,0826	0,9057	1,0667	0,1610	0,3474	2,158	50,06
							49,6

III. Auswertung der Ergebnisse

In Tabelle 6 sind die hier bei -195° und -79° gefundenen Molekularvolumina verzeichnet, wobei des besseren Vergleichs wegen

Tabelle 6
Molekularvolumina der Stickstoffoxyde

	Bei -253° bzw. wahrscheinlichster Wert für den Nullpunkt	-195°	-79°	Differenzen der Nullpunktsvolumina
N ₂	27,4	—	—	N ₂
N ₂ O	27,2	27,4	—	N ₂ O - 0,2
N ₂ O ₂	38,2	38,6	—	N ₂ O ₂ 11,0
N ₂ O ₃	42,3	42,7	—	N ₂ O ₃ 4,1
N ₂ O ₄	46,0	46,5	48,4 ₅	N ₂ O ₃ 3,7
N ₂ O ₅	49,1	49,6	—	N ₂ O ₄ 3,1
O	10,9			N ₂ O ₅ }

beim Stickoxyd das Volumen für das verdoppelte Formelgewicht eingetragen ist. Die Extrapolation auf Temperaturen in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes schien uns bei den sehr tief schmelzenden Stoffen N₂O, NO und N₂O₃ nicht ohne weiteres zulässig. Wir sind daher Herrn W. HEUSE zu besonderem Danke verbunden, daß er in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an unseren Präparaten von Stickstoffoxydul und Stickoxyd die Volumina bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ($T = 20,42^\circ$) gasvolumetrisch gemessen hat, wobei als Sperrgas Helium diente.¹⁾ Die Ergebnisse, sind im einzelnen die folgenden:

¹⁾ Hierüber und über weitere Messungen von Tieftemperaturdichten, die zu unserem Arbeitsprogramm in Beziehung stehen, hat Herr HEUSE in der Z. phys. Chem. A. 147 (1930), 266 berichtet.

	g	Mol-Vol.
Stickoxydul	12,65	27,0
„	12,65	27,4
Stickoxyd	10,68	19,1
„	10,68	19,1

Zur Extrapolation auf den Nullpunkt am Mittel dieser Zahlen noch eine Veränderung anzubringen, halten wir in Übereinstimmung mit Herrn HEUSE für unzulässig, weil die Korrektur dieser Werte kleiner wäre als ihre Genauigkeit. Ein Vergleich mit den -195° -Werten läßt auf eine Kontraktion um etwa 1% bei der Abkühlung bis -253° schließen. Eine solche Verkleinerung haben wir daher auch an dem bei -195° gefundenen N_2O_3 -Volumen bei der Extrapolation auf den Nullpunkt vorgenommen. Zur Extrapolation auf die Temperatur des siedenden Wasserstoffs bzw. des Nullpunktes wurde bei N_2O_4 der zwischen $-78,5^{\circ}$ und -195° gefundene Ausdehnungskoeffizient mit seinem halben Werte eingesetzt, was natürlich nur eine Schätzung, freilich wohl eine ziemlich zuverlässige, ist, und ebenfalls eine Kontraktion um rund 1% bedeutet. Ebenso wurde bei N_2O_5 verfahren.¹⁾

Vergleichswerte aus der Literatur liegen nur spärlich vor. DE SMEDT und KEESOM²⁾ bestimmten anlässlich einer Röntgenuntersuchung des Kristallgitters die Dichte von Stickstoffoxydul bei der Temperatur der flüssigen Luft zu 1,55; das sich daraus ergebende Volumen 28,4 ist mit dem hier gefundenen einigermaßen verträglich. E. L. QUINN und GR. WERNIMONT³⁾ berechneten aus der Dichte von verflüssigtem Stickstoffoxydul und der Dampfdichte über der Flüssigkeit nach der SUGDEN'schen Gleichung das Nullpunktsvolumen zu 28,1. Auch diese Zahl schließt sich der unseren einigermaßen an. Keinen Anschluß an die Beobachtungen geben freilich die Rechnungen nach den Formeln von R. LORENZ und VAN LAAR bei N_2O , NO und N_2O_3 . Das ist aber eine Erfahrung, die man bei sehr tief schmelzenden Stoffen häufig macht; offenbar versagen hier die empirischen Konstanten. Bei dem höher schmelzenden N_2O_4 kommt diese Berechnungs-

¹⁾ Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurden wir mit einer Veröffentlichung von E. BERL u. H. H. SÄNGER, Monatshefte f. Chem. 53/54 (1929), 1040 bekannt, in der die Dichte von N_2O_5 bei 0° zu 2,05 angegeben wird. Mit der bei -195° hier bestimmten Dichte kombiniert, ergibt dies den Ausdehnungskoeffizienten $32 \cdot 10^{-5}$; unser entsprechender Wert für N_2O_4 beträgt $36 \cdot 10^{-5}$, womit also das im Texte genannte Verfahren gerechtfertigt ist.

²⁾ DE SMEDT u. E. KEESOM, Röntgenographische Strukturberichte der Z. Kristallogr. von P. P. EWALD u. C. HERMANN, S. 228.

³⁾ E. L. QUINN u. GR. WERNIMONT, Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 2008.

art der Wirklichkeit nahe; man berechnete aus $d = 1,49$ ($t = 0^\circ \text{C}$) das Nullpunktsvolumen 45,3, und einigermaßen nähert sich auch der GULDBERG'sche Nullpunktswert 43,7 dem tatsächlichen.

In Tabelle 6 sind zum Vergleich mit den Oxyden auch die Volumina von Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen, die nach einer Privatmitteilung Herrn KEESOM's an den einen von uns zur Zeit als die genauesten anzusehen sind.

Am besten übersieht man die Resultate in der Fig. 3 (Molvolumen-Sauerstoffgehalt der Oxyde) und am genauesten in der Differenzen-

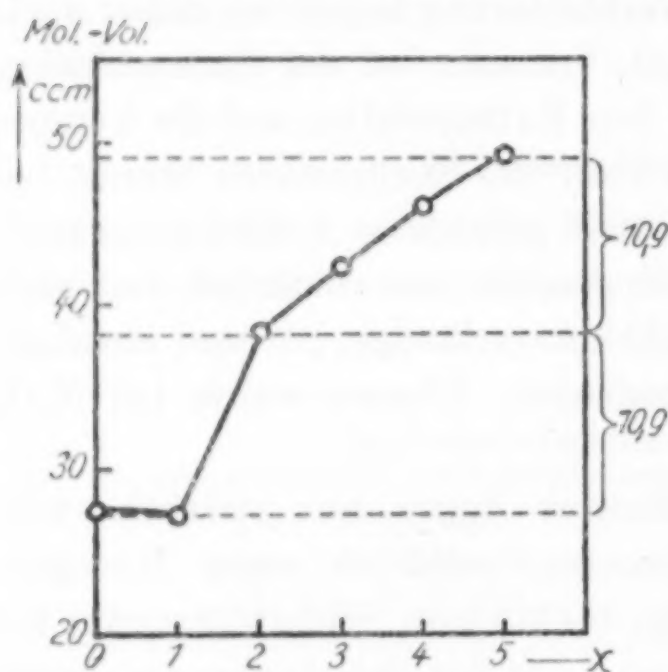


Fig. 3. Nullpunktsvolumina von Stickoxyden N_2O_x

tabelle der letzten Spalte von Tabelle 6. Die Raumbeanspruchung der Stickstoffoxyde ist demnach zwar individuell, derart, daß man geradezu aus der Diskontinuität des Kurvenzuges das Bestehen einiger Oxydationsstufen des Stickstoffs erschließen könnte, falls sie unbekannt wären, wie man das in anderen zweifelhaften Fällen mit Nutzen vermag, wenn eine konstitutive Beeinflussung der Raumerfüllung vorliegt. Aber abgesehen vom Prinzip der

konstitutiven Beeinflussung bieten die Stickstoffoxyde ein wirklich sehr kennzeichnendes Beispiel auch für die beiden anderen Prinzipien des Volumsatzes der festen Stoffe¹⁾, das Prinzip der Additivität der Nullpunktsvolumina und das Prinzip der Gleichräumigkeit.

Die Nullpunktsvolumina von Stickstoff und von Stickstoffoxydul sind innerhalb der engen Fehlergrenzen der Messungen einander gleich; der Sauerstoff tritt in das Raumgitter des Stickstoffs, ohne dessen Volumen zu ändern; er beansprucht scheinbar den Raum Null. Ähnliche Fälle sind u. a. bei Oxyden des Kupfers und Antimons bekannt und das trefflichste Beispiel bieten bekanntlich gewisse Salze des Luteokomplexes im Vergleiche zu solchen des Hexamminkomplexes mit zweiwertigem Zentralatom. Zum räumlichen Verständnisse der hier vorliegenden Gleichräumigkeit

¹⁾ W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-phys. Kl., 16. Juli 1926 und hier vorhergehende Abhandlung.

ist zu bemerken, daß das Stickstoffgitter selbst zweifellos sehr locker ist. Nach den vorläufigen Mitteilungen von VEGARD¹⁾ besitzt das Gitter kubische Symmetrie und es enthält Stickstoffmoleküle mit dem Atomabstand von etwa 1,06 Å; der Molekülabstand ist indessen sehr viel größer und beträgt in der Richtung der Raumdiagonale etwa 9,79 Å. Wenn man berechnet, wieviel Raum im Elementarbereiche des Stickstoffs von Stickstoffatomen erfüllt ist, denen der aus ihrem Abstand im Molekül folgende Radius 0,53 zugeschrieben wird, so erhält man gegenüber einer maximalen Raumerfüllung von 74% bei dichtester Kugelpackung hier den Betrag von nur 3%, der zwar offenbar insofern keine physikalische Bedeutung hat, als die Stickstoffatome hier sicher nicht kugelsymmetrisch sind, sondern exzentrisch den Raum weithin beanspruchen; aber diese Beanspruchung ist energetisch äußerst locker. Das Gitter des Stickstoffoxyduls besitzt nach DE SMEDT und KEESOM den Typus des CO₂; es ist also ebenfalls regulär und man kann es aus dem des Stickstoffs ableiten, indem man auf der Raumdiagonale den zwei Stickstoffatomen ein Sauerstoffatom addiert, so daß eine Gruppierung mit kleinem inneren Abstand und großer Molekularentfernung entsteht. Mit einer solchen Beschreibung der Sachlage wäre eine raumchemische Ähnlichkeit von N₂ und N₂O im Einklange; aber es bleibt hier, wie in anderen Fällen der Gleichräumigkeit, noch die unbeantwortete gittertheoretische Frage, warum die mit dem Eintritte der Fremdatome bewirkte Neugruppierung der bereits vorhandenen Gitterbestandteile innerhalb der Messungsmöglichkeit genau die Raumbilanz Null ergibt.

Der Raumunterschied zwischen N₂O und N₂O₂ ist gleich dem zwischen N₂O₂ und N₂O₅ und gleich dem Volumen eines Grammatoms elementaren Sauerstoffs. Es liegt hier also der Fall der Additivität vor.

Daß bei der Bildung eines Oxyds Sauerstoff mit seinem vollen Nullpunktsvolumen teilhat, wie hier beim Übergange N₂O → N₂O₂, ist nichts Ungewöhnliches; das Stickstoffgitter vermag dem ersten Sauerstoffatom Platz zu bieten, aber nicht dem zweiten, so daß beim Eintritt dieses letzteren eine Weitung statthat. Rechnerisch bietet das Beispiel noch das Eigenartige, daß sich für die Volumdifferenz NO — 1/2 N₂ das Mittel zwischen Null und Eins, d. h. die Hälfte des Sauerstoffnullpunktsvolumens ergibt. Wir finden rechnerisch in Oxyden sehr häufig für Sauerstoff das Volumen 5,4—5,5, aber selten erfährt

¹⁾ E. VEGARD, Naturw. 1929, 672; Nature 124 (1929); 337; Z. Phys. 58 (1929), 497.

der Faktor $\frac{1}{2}$ des Volumsatzes eine so einfache Zurückführung auf das Zusammenwirken von Gleichräumigkeit und Additivität.

Die Raumbeanspruchung von N_2O_3 ist nahezu die mittlere der Komponenten, NO und NO_2 , aus denen es entsteht. Diese Additivitätsbeziehung wird nicht besonders überraschen. Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß zwischen N_2O_2 und N_2O_5 die Raumbeanspruchung des Sauerstoffs eine durchaus andere ist, als zwischen N_2O und N_2O_2 und daß sie im Mittel eine Drittel des Sauerstoffnullpunktsvolumens beträgt. Der Vergleich mit der Raumbeanspruchung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen liegt nahe; in Ketonen nimmt ein Grammatom etwa den Raum 10,9 ein, in Hydroxylverbindungen etwa den dritten Teil davon. Bei den Stickstoffoxyden ist dabei eine ungleichmäßige Unterteilung des Raumes 10,9 in die Abschnitte $4,1 + 3,7 + 3,1$ nicht zu verkennen. Natürlich kann man das Resultat rechnerisch auch anders ausdrücken, z. B. für N_2O_5 so, daß man sagt: Von dem Gesamtsauerstoffraume $49,1 - 27,4 = 21,7$ entfällt auf ein Sauerstoffatom der Raum Null (Gleichräumigkeit von N_2O mit N_2), auf die vier übrigen je 5,4, wodurch indessen sachlich nichts Neues ausgesagt wird.

Wohl aber sollte man der Tatsache Beachtung schenken, daß die verschiedene raumchemische Funktion des Sauerstoffs in den Oxyden des Stickstoffs einem auch in anderen Auswirkungen verschiedenen Zustand des Sauerstoffs entspricht. Daß z. B. thermochemisch und somit bei den chemischen Reaktionen das zweite Sauerstoffatom im Stickstoffdioxid anders wirkt, als das einzige in NO , braucht nicht besonders belegt zu werden. In diesem Zusammenhang sei noch auf ein merkwürdiges Ergebnis spektrochemischer Zustandserkundung von R. MECKE¹⁾ hingewiesen, wonach die Verschiedenheit dieser Sauerstoffatome in der Konstitutionsformel $\text{O}=\text{N}-\text{O}-$ zum Ausdrucke kommen soll.

¹⁾ R. MECKE, Naturw. 1929, 996; Z. phys. Chem. B 7 (1930), 114; vgl. dazu GHOSH u. MAHANTI, Phys. Z. 30 (1929), 531.

Hannover, Technische Hochschule.

Göttingen, Universität.

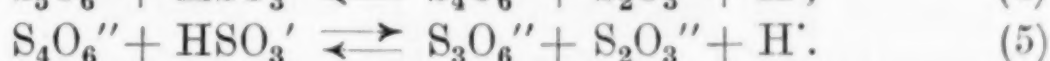
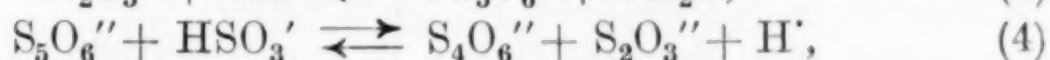
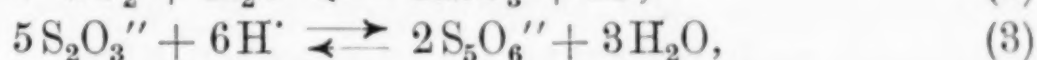
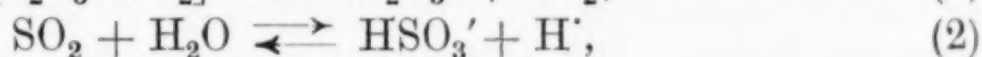
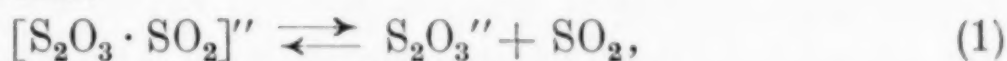
Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1930.

Über die Darstellung von Tetra- und Trithionat aus Thiosulfat und schwefliger Säure

Von A. KURTENACKER und K. MATEJKA

Mit einer Figur im Text

Nach FOERSTER und VOGEL¹⁾ bildet Thiosulfat mit schwefliger Säure das gelb gefärbte Komplexion $[S_2O_3 \cdot SO_2]''$, das mit seinen Komponenten im Gleichgewicht steht. Überläßt man die gelbe Lösung sich selbst, so verblaßt die Farbe in verdünnter Lösung allmählich, in konzentrierter, oder kleine Mengen Arsenit²⁾ enthaltender Lösung rascher, und die Flüssigkeit enthält dann Polythionate, deren Bildung durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden kann:



Im allgemeinen werden also, wie in ähnlichen Fällen immer, drei Polythionate, nämlich Penta-, Tetra- und Trithionat nebeneinander gebildet. Ihr Mengenverhältnis wird durch die Reaktionsbedingungen — Konzentration der Lösungen, Azidität usw. — bestimmt. Meist liegen die Verhältnisse so, daß Pentathionat nur in untergeordneter Menge bestehen bleibt, da es von Bisulfition leicht nach Gleichung (4) abgebaut wird.³⁾

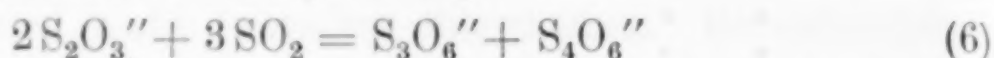
Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine sehr konzentrierte, mit etwas arseniger Säure versetzte Thiosulfatlösung soll nach

¹⁾ F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **155** (1926), 161.

²⁾ Vgl. F. RASCHIG, Z. angew. Chem. **33** (1920), 260, Schwefel-Stickstoffstudien, Leipzig und Berlin 1924, S. 295; F. DEMÖFF, Dissertation Hannover 1923, S. 49; A. KURTENACKER u. J. A. IVANOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 337.

³⁾ Näheres über die S_2O_3'' - SO_2 -Reaktion vgl. ABEGG, Handbuch d. anorg. Chem. IV, 1, 1. Hälfte, S. 550ff.; F. FOERSTER u. R. VOGEL, l. c.; A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 231; A. KURTENACKER u. I. A. IVANOW, l. c.

RASCHIG (l. c.) überhaupt kein Pentathionat erhalten bleiben. Die Wechselwirkung zwischen Thiosulfat und schwefliger Säure wird in diesem Falle, wie RASCHIG angibt, durch die schon von FORDOS und GÉLIS¹⁾ aufgestellte Bruttogleichung



wiedergegeben, nach welcher also Tri- und Tetrathionat in äquimolekularen Mengen entstehen. Unsere unten angeführten Versuche zeigen, daß mitunter beträchtliche Abweichungen von dieser Gleichung auftreten.

Die $\text{S}_2\text{O}_3''$ - SO_2 -Reaktion wird schon seit PLESSY²⁾ zur Darstellung von Trithionat angewendet. Man geht von einer bei 30° gesättigten Lösung von Kaliumthiosulfat aus und leitet in diese in Intervallen Schwefeldioxyd ein, jedesmal so lange, bis die Flüssigkeit stark gelb gefärbt erscheint. Nach jedem Einleiten läßt man an einem kühlen Orte stehen, wobei reichlich Kaliumtrithionat in nahezu reinem Zustande auskristallisiert. Das neben dem Trithionat entstandene Tetrathionat bleibt in Lösung, wird hier aber unter der Einwirkung der immer neu zugeleiteten schwefligen Säure im Sinne der Gleichung (5) allmählich ebenfalls zu Trithionat abgebaut, das auskristallisiert. Die Gesamtausbeute an Kaliumtrithionat ist also größer als nach Gleichung (6) zu erwarten wäre.

Leitet man Schwefeldioxyd in eine gesättigte Lösung von Ammoniumthiosulfat, so scheidet sich ohne folgendes Eindampfen nur wenig Polythionat ab, da die Ammoniumpolythionate viel leichter löslich sind als die entsprechenden Kaliumverbindungen. Geht man aber von gesättigten Ammoniumthiosulfatlösungen aus, die noch festes Thiosulfat als Bodenkörper enthalten und läßt nun Schwefeldioxyd einwirken, so löst sich das feste Salz alsbald mit intensiv gelber Farbe, also unter Bildung des obenerwähnten Komplexions $[\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2]''$ auf. In dieser hochkonzentrierten Flüssigkeit bilden sich die Polythionate schließlich in solcher Menge, daß es zu reichlicher Abscheidung in festem Zustande kommt. Zum Unterschied von den Verhältnissen beim Kaliumthiosulfat besteht aber der feste Anteil, wie TERRES und OVERDICK³⁾ feststellten, nicht aus Trithionat, sondern aus Tetrathionat. Diese Tatsache läßt sich nach TERRES und OVERDICK vorteilhaft zur präparativen Darstellung von Am-

¹⁾ Vgl. M. PLESSY, Ann. chim. phys. [3] 9, Juni 1844; Journ. prakt. Chem. 33 (1844), 348, sowie ABEGGS Handb. d. anorg. Chem. IV, 1, 1. Hälfte, S. 551.

²⁾ Vgl. ABEGGS Handb. d. anorg. Chem. IV, 1, 1. Hälfte, S. 554.

³⁾ E. TERRES u. F. OVERDICK, Gas- und Wasserfach 71 (1928), 83.

moniumtetrathionat verwerten. Das neue Verfahren bildet einen sehr wünschenswerten Ersatz des bisher zur Darstellung von Tetrathionat fast ausschließlich angewendeten sehr kostspieligen und nicht immer ganz zuverlässigen Jodverfahrens. Das Verfahren von TERRES und OVERDICK hat bloß den Nachteil, daß das als Ausgangsmaterial dienende Ammoniumthiosulfat nur in ziemlich unreiner, schwefelhaltiger Form in den Handel kommt.

Ein mehr als 40 Jahre zurückliegender, seither aber unbeachtet gebliebener Versuch von VILLIERS¹⁾ ließ uns vermuten, daß das Natriumthiosulfat sich gegenüber schwefliger Säure ähnlich verhalte wie das Ammoniumthiosulfat. VILLIERS goß nämlich zu festem Natriumthiosulfat eine zum Lösen desselben ungenügende Menge Wasser, kühlte mit Eis und leitete Schwefeldioxyd bis zur Sättigung ein. Ließ er die Flüssigkeit sofort eindunsten, so kristallisierte unverändertes Thiosulfat. Blieb die Lösung aber mehrere Tage stehen, so schieden sich nach nochmaliger Sättigung mit Schwefeldioxyd beim Verdunsten weiße Prismen von Natriumtetrathionat ab.

Um festzustellen ob und unter welchen Bedingungen sich die Umsetzung zwischen Natriumthiosulfat und schwefliger Säure zur Darstellung der Polythionate eignet, führten wir quantitative Versuche aus, über die im folgenden berichtet werden soll. Zum Vergleich wurden auch Versuche mit Ammoniumthiosulfat und Kaliumthiosulfat angestellt, da hierüber bisher keine quantitativen Untersuchungen vorliegen.

Die Thiosulfatlösungen bzw. die Gemische von festem Thiosulfat und Wasser wurden mit SO_2 vollständig gesättigt, um eine möglichst weitgehende Überführung des Thiosulfations in die Polythionate zu erreichen. Ein Überschuß an schwefliger Säure ist auch deshalb notwendig, weil sich bei kleinen SO_2 -Konzentrationen leicht Schwefel abscheidet.²⁾ Leitet man Schwefeldioxyd in eine gesättigte Thiosulfatlösung ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und das ausfallende Polythionat ist auch in diesem Falle mit viel Schwefel verunreinigt. Um dies möglichst zu vermeiden, arbeiteten wir unter Kühlung mit Leitungswasser; es stellte sich eine Temperatur von $13,5^\circ \text{C}$ ein. Stärkeres Kühlen mit Eis oder Kältemischungen, das auch versucht wurde, hat keinen Vorteil, weil die

¹⁾ A. VILLIERS, Compt. rend. 106 (1888), 851; 108 (1889), 402.

²⁾ Vgl. E. TERRES u. F. OVERDICK, l. c.; F. FOERSTER u. R. VOGEL, l. c.; A. KURTENACKER u. I. A. IVANOW, l. c.

Umwandlung des Thiosulfates in die Polythionate bei niedriger Temperatur sehr langsam erfolgt.

Den größten Einfluß auf die Zusammensetzung der Bodenkörper hat die Konzentration der Ausgangslösung an Thiosulfat. Deshalb wurden Versuchsreihen mit stufenweise gesteigerter Thiosulfatkonzentration ausgeführt. Die für die gesuchte Darstellungsmethode der Polythionate wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Bei Natriumthiosulfat tritt nur dann eine Abscheidung von Polythionat ein, wenn man auf eine gegebene Menge Wasser mehr Thiosulfat anwendet als einer gesättigten Lösung entspricht. Bis zu einem Verhältnis von etwa 5—10 Teilen kristallisiertem Natriumthiosulfat auf 1 Teil Wasser besteht der Bodenkörper zu etwa 90% aus Natriumtetrathionat. Daneben enthält er kleine Anteile Pentathionat, Trithionat, Bisulfit, Schwefel und unzersetztes Thiosulfat. Erhöht man die Ausgangsmenge an Thiosulfat, so nimmt der Tetrathionatgehalt des Bodenkörpers ab, dafür treten rasch steigende Anteile an Natriumtrithionat und unverändertem Thiosulfat im Bodenkörper auf. Fügt man dem Thiosulfatwassergemisch von vornherein eine kleine Menge arseniger Säure zu, so verläuft die Polythionatbildung rascher und der Bodenkörper erhält eine bessere Beschaffenheit. Bis zu einer Ausgangsmenge von 5—6 Teilen Natriumthiosulfat (krist.) auf 1 Teil Wasser (1,1—1,2 Teile entwässertes Thiosulfat auf 1 Teil Wasser) besteht der Bodenkörper aus gut kristallisiertem 98%igem, nahezu schwefelfreiem Natriumtetrathionat. Das angegebene Verhältnis von Thiosulfat zu Wasser eignet sich unter den sonst eingehaltenen Bedingungen am besten zur Darstellung von Natriumtetrathionat. Aus 100 g kristallisierten Natriumthiosulfat werden etwa 30 g Natriumtetrathionat erhalten, auf wasserfreies Thiosulfat bezogen, beträgt die Ausbeute also etwa 50%. Mit mehr als 6 Teilen Natriumthiosulfat (krist.) auf 1 Teil Wasser bleibt in Gegenwart von Arsenit ein Teil des Thiosulfates unangegriffen und mischt sich dem abgeschiedenen Polythionat bei.

In der Mutterlauge des Natriumtetrathionates befinden sich große Mengen (35—37%) Natriumtrithionat. Da eine gesättigte Lösung von Kaliumtrithionat nach unseren Versuchen nur etwa 10%ig ist, so läßt sich durch Zusatz von Kaliumsalzen zu der Natriumtrithionatlösung ein großer Teil des Trithionates als $K_2S_3O_6$ gewinnen. Dieses Verfahren wandte schon RASCHIG¹⁾ bei einer von ihm ausgearbeiteten Methode zur Herstellung von Trithionat an.

¹⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin 1924, S. 295.

Er benutzte eine heiß gesättigte Lösung von Kaliumchlorid oder eine Lösung von Kaliumacetat als Aussalzmittel. Wir erhielten mit Kaliumacetat die bessere Ausbeute, nämlich etwa 48 g Kaliumtrithionat aus 100 g kristallisiertem Natriumthiosulfat oder 76 g Kaliumtrithionat aus 100 g wasserfreiem Thiosulfat.

Für Ammoniumthiosulfat als Ausgangsmaterial ergab sich bis zu einem Verhältnis von 1,7—2,3 Teilen Ammoniumthiosulfat auf 1 Teil Wasser nahezu reines Tetrathionat. Steigert man den Anteil des Ammoniumthiosulfates, so fallen außer Tetrathionat große Mengen Trithionat aus und schließlich mengt sich dem Bodenkörper viel unverändertes Ammoniumthiosulfat bei. Bei der günstigsten Grenzkonzentration werden aus 100 g Ammoniumthiosulfat 56 bis 70 g Tetrathionat gewonnen, also mehr als mit Natriumthiosulfat als Ausgangsmaterial. Die Mutterlauge des Ammoniumtetrathionates enthält annähernd ebensoviel Trithionat gelöst wie die Mutterlauge des Natriumtetrathionates.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß man sowohl von Natrium- wie von Ammoniumthiosulfat ausgehend durch Umsetzung mit schwefliger Säure Tetrathionat darstellen und aus dem Filtrat große Mengen Trithionat gewinnen kann. Da das Ammoniumthiosulfat ziemlich teuer ist und außerdem nicht ganz rein in den Handel kommt, wird man dem Natriumthiosulfat als dem billigsten und leicht vollkommen rein erhältlichen Thiosulfat bei der Herstellung der Polythionate den Vorzug geben. Nachstehend sind die Versuche über die Wechselwirkung zwischen den Alkalithiosulfaten und schwefliger Säure beschrieben. Darauf folgt eine Arbeitsvorschrift für die Gewinnung von Tetra- und Trithionat aus Natriumthiosulfat.

Ausführung der Versuche

In einem etwa 50 cm³ fassenden starkwandigen Reagensglas wurde die jeweilige Menge des feingepulverten Thiosulfates mit genau 15 cm³ Wasser versetzt. Bei den Versuchen mit Natriumthiosulfat erwies es sich, um Schwefelabscheidung zu vermeiden, als zweckmäßiger, statt Wasser eine gesättigte wäßrige Schwefligsäurelösung anzuwenden. Bei einigen Versuchen wurde bloß ein Teil der Ausgangsmenge verwendet, die Zahlen sind aber in den Tabellen stets auf 15 cm³ Wasser umgerechnet. Das Reagensglas wurde mit einem einleitungsrohr tragenden Gummistopfen lose verschlossen und SO₂ aus einer Stahlflasche in langsamem Strome bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, was 2½—3½ Stunden erforderte. Während des Einleitens wurde die Temperatur durch Kühlen mit Leitungswasser auf 13,5° C gehalten und das Glas von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Das Thiosulfat geht unter der Einwirkung der schwef-

ligen Säure mit tiefgelber Farbe in Lösung, während je nach der Thiosulfatmenge bald früher, bald später eine Abscheidung des Polythionates eintritt. Nach der Sättigung mit SO_2 wurde das Gefäß gut verschlossen und unter weiterer Kühlung mit Leitungswasser über Nacht stehengelassen. Am nächsten Morgen wurde der Bodenkörper mittels einer kleinen Nutsche abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, an der Luft getrocknet und gewogen.

Die zur Einwirkung gelangte Menge an schwefliger Säure wurde durch Bestimmung des Gewichtes vor und nach den Einleiten ermittelt.

Der abgeschiedene Bodenkörper sowie die Mutterlauge wurden analysiert. Bestimmt wurden freie schweflige Säure, Bisulfit, Sulfit, Thiosulfat, Tri-, Tetra- und Pentathionat. Man verfuhr stets so, daß noch vor dem Abfiltrieren des Bodenkörpers mittels evakuierter Kugelhahnpipette¹⁾ eine Probe der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit entnommen und gewogen wurde. Zum Schutz gegen eindringende Kristalle war die Pipette mit einem mit Asbest gefüllten Filterröhrchen versehen. Die Probeentnahme aus der Flüssigkeit vor dem Absaugen des Niederschlages ist notwendig, da beim Absaugen SO_2 -Verluste entstehen. Die Probe der Mutterlauge sowie die abgewogene Probe des Bodenkörpers wurden in 100 cm³-Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und für jede Bestimmung 10 cm³ abpipettiert. Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgte nach den früher mitgeteilten Verfahren.²⁾

Die Versuchsergebnisse sind unten tabellarisch zusammengestellt. Um Raum zu sparen, sehen wir von der Wiedergabe nach den einzelnen Analysemethoden verbrauchten cm³ Maßflüssigkeit ab und bringen nur die auf Prozente oder Millimole des zu bestimmenden Stoffes umgerechneten Zahlen. Bezüglich der Art der Umrechnung sei auf die früheren Veröffentlichungen hingewiesen.

Umsetzung zwischen Ammoniumthiosulfat und schwefliger Säure

Das verwendete KAHLBAUM'sche Ammoniumthiosulfat enthielt 97,7% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, der Rest bestand hauptsächlich aus Schwefel. Löslichkeitsbestimmungen ergaben, daß eine bei 25° gesättigte Lösung 62 Gew.-% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ enthält; 15 cm³ Wasser lösen bei dieser Temperatur also 24,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche über den Reaktionsverlauf bei stufenweise gesteigerter Anfangsmenge an Ammoniumthiosulfat zusammengestellt. Abweichend von den später angeführten Versuchen mit Kalium- und Natriumthiosulfat wurde hier das Pentathionat in den Reaktionsprodukten nicht bestimmt. Die (aus der Sulfitmethode) berechneten Tetrathionatwerte sind demnach etwas zu hoch, die Trithionatwerte entsprechend zu niedrig ausgefallen.

¹⁾ Vgl. LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., I. Bd., S. 871.

²⁾ A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 177; A. KURTENACKER u. A. CZERNÓTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 234; A. KURTENACKER u. J. A. IVANOW, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 343.

Tabelle 1
Einwirkung von SO_2 auf Ammoniumthiosulfat.

Versuch Nr.	6	7	2	8	5	9	12	17
Angewendet Gramm $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ je 15 cm ³ Wasser . . .	10	15	20	25	35	40	50	80
Aufgenommen Gramm SO_2 auf 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. . .	70	69	65	65	64	55	57	44
Bodenkörper, Gramm auf 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	3	3	25	56	70	75	88	90
Zusammensetzung in Gew.-%:								
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6$	Schwefel	Schwefel	97,8	99,1	91,3	79,2	70,8	51,5
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6$			1,9	0,4	7,7	19,0	25,6	26,6
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$			—	—	—	0,8	1,6	13,6
$\text{NH}_4\cdot\text{HSO}_3$			—	0,7	0,7	1,1	1,0	1,4
Mutterlauge, Menge in Gr..	32	40	43	42	48	47	49	58
Zusammensetzung in Gew.-%:								
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6$	23,0	29,7	28,6	24,8	16,8	17,4	13,1	11,5
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6$	16,8	20,7	32,0	33,6	37,2	38,5	34,2	17,1
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	(7,5)	4,8	3,2	4,6	8,8	9,4	16,0	39,3
$\text{NH}_4\cdot\text{HSO}_3$	1,0	0,3	—	1,2	1,7	2,2	1,5	3,2
SO_2	2,1	2,8	1,2	3,5	1,4	1,6	—	—
H_2O	49,6	41,7	35,0	32,3	34,1	30,9	35,2	28,9
In Reaktion getreten								
Millimole $\text{S}_2\text{O}_3''$	(50)	86	123	156	202	234	276	376
„ SO_2	97	145	196	228	334	332	440	556
$\text{SO}_2:\text{S}_2\text{O}_3''$	1,9	1,6	1,6	1,5	1,6	1,4	1,6	1,5
Entstanden Millimole $\text{S}_4\text{O}_6''$	28	46	66	94	116	122	144	168
„ $\text{S}_3\text{O}_6''$	23	36	60	62	86	104	124	200

In den meisten Versuchen behielten die Flüssigkeiten die nach der Sättigung mit Schwefeldioxyd erlangte gelbe Farbe während der ganzen Versuchsdauer von etwa 17 Stunden bei, nur in den 12 und 17 mit den höchsten Thiosulfatmengen blaßte die Farbe von tiefgelb auf sehr lichtgelb aus. In den ersten beiden Versuchen 6 und 7 schied sich kein festes Polythionat ab, sondern es entstand lediglich eine Trübung von Schwefel. In Versuch 2, der angenähert einer gesättigten Ammoniumthiosulfatlösung ohne Bodenkörper entspricht, erfolgte nach längerem Stehen Kristallabscheidung.

Die Kristallabscheidung geht um so rascher vor sich, je größer die verwendete Thiosulfatmenge ist. In den Versuchen 12 und 17 mit den höchsten Mengen von Ausgangsmaterial erfolgte die Abscheidung schon bevor das Thiosulfat gegangen war. Dies hatte zur Folge, daß die Reaktionsmasse schnell kompakt wurde, was ein weiteres Einleiten von Schwefeldioxyd unmöglich machte. In Versuch 17 wurden demnach nur 44 g SO_2 auf 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ aufgenommen gegenüber etwa 65 g in den Versuchen 2—5. Wegen des Mangels an schwefliger Säure blieb ein erheblicher Teil des Thio-

sulfates unzersetzt, der Bodenkörper enthielt 13,6%, die Mutterlauge 39,3% Thiosulfat. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß kleine Anteile des angewendeten Thiosulfates auch in den Versuchen, in denen vollständige Sättigung mit Schwefeldioxyd erreicht wurde, unzersetzt in Lösung blieben; die Bodenkörper waren aber in diesen Fällen praktisch thiosulfatfrei.

Von besonderer Bedeutung ist der Gehalt der Bodenkörper an den beiden Polythionaten. Nur in den Versuchen 2 und 8 ist der Bodenkörper als praktisch reines Tetrathionat anzusehen. Die geringen Beimengungen an Trithionat dürften von zurückgehaltener Mutterlauge herrühren. Mit der Erhöhung der angewendeten Thiosulfatmenge steigt der Trithionatgehalt des Bodenkörpers sehr bedeutend und erreicht in Versuch 17 (auf thiosulfatfreie Substanz bezogen) etwa 31%.

Auf Grund dieser Versuche wären als günstigste Bedingungen zur Herstellung von Tetrathionat die Bedingungen des Versuches 8 anzusehen, der mit 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ für 15 g Wasser ausgeführt wurde. TERRES und OVERDICK empfehlen eine gesättigte Ammoniumthiosulfatlösung mit etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens an festem Salz. Wie durch Versuche ermittelt wurde, entspricht dies ungefähr einem Verhältnis von 35 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu 15 cm³ Wasser, also den Bedingungen des Versuches 5. Bei diesem ergab sich aber, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, bereits ein Bodenkörper mit merklichem Trithionatgehalt. Wenn TERRES und OVERDICK trotzdem reines Tetrathionat erhielten, so ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß sie mit Arsenit als Katalysator arbeiteten. Die später anzuführenden Versuche mit Natriumthiosulfat werden zeigen, daß sich die Grenze, bei der Trithionat mitzufallen beginnt, in Gegenwart von Arsenit etwas gegen höhere Thiosulfatkonzentrationen verschiebt.

In der untersten Rubrik der Tabelle 1 ist berechnet, wieviele Millimole Thiosulfat und schweflige Säure in jedem Versuch miteinander in Reaktion getreten sind (Differenz zwischen den im ganzen in die Reaktionslösung eingebrachten Mengen $\text{S}_2\text{O}_3''$ und SO_2 und den nach Beendigung der Versuche unverändert gebliebenen Anteilen). Das Verhältnis $\text{SO}_2 : \text{S}_2\text{O}_3''$ liegt in allen Versuchen (in Versuch 6 dürfte die $\text{S}_2\text{O}_3''$ -Bestimmung fehlerhaft sein) in der Nähe von 1,5, wie es die Gleichung (6) (S. 368) fordert. Die Übereinstimmung zwischen den Forderungen dieser Gleichung und dem tatsächlichen Reaktionsverlauf ist aber nicht vollständig, denn außer Tri- und Tetrathionat, die nach der Gleichung (6) allein vorhanden

sein sollten, treten in den Reaktionsprodukten auch kleine Mengen Pentathionat auf, welche wir hier allerdings nicht bestimmt haben. Über den Betrag der durch das Pentathionat bedingten Abweichungen orientieren die unten angeführten Versuche mit Kalium- und Natriumthiosulfat.

Umsetzung zwischen Kaliumthiosulfat und schwefliger Säure

Das verwendete DE HAËN'sche Kaliumthiosulfat war 93%ig und enthielt Schwefel als Verunreinigung.

Die Ergebnisse der mit steigender Thiosulfatmenge durchgeführten Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Kalium-

Tabelle 2
Einwirkung von SO_2 auf Kaliumthiosulfat.

Versuch Nr.	20	19	18	16	24	22	21	11
Angewendet Gramm $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je 15 cm ³ Wasser	7,5	10	15	20	25	30	35	40
Aufgenommen Gramm SO_2 auf 100 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	60	56	54	48	43	40	40	40
Bodenkörper, Gramm auf 100 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	27	38	83	110	100	147	144	150
Zusammensetzung in Gew.-%								
$\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$	—	—	0,6	1,9	1,7	1,4	2,2	1,9
$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$	3,4	7,5	32,5	32,7	38,3	41,7	25,9	32,6
$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$	91,6	87,1	61,2	59,9	55,2	52,8	65,2	51,2
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	—	1,2	—	1,0	0,6	0,8	6,5
KHSO_3	2,8	2,8	1,5	1,7	1,4	1,1	1,4	1,8
Mutterlauge, Menge in Gr. Zusammensetzung in Gew.-%:	25	27	26	23	26	13	14	11
$\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$	4,5	—	6,4	6,5	3,4	3,3		
$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$	4,3	—	9,6	6,8	11,2	13,3		
$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$	8,1	9,8	10,3	11,6	7,8	8,6		
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	7,9	—	7,9	8,6	11,6	5,7		
KHSO_3	—	—	—	—	—	1,7		
SO_2	7,7	7,9	6,6	2,3	5,6	—		
H_2O	67,5	—	59,2	64,2	60,4	67,4		
In Reaktion getreten								
Millimole $\text{S}_2\text{O}_3''$	26,5	39	62,5	87,5	116	143		
„ SO_2	40	55	100	137	144	182		
$\text{SO}_2:\text{S}_2\text{O}_3''$	1,5	1,4	1,6	1,5	1,2	1,3		
Entstanden Millimole $\text{S}_5\text{O}_6''$	3,4	—	5	5,8	4	3		
„ $\text{S}_4\text{O}_6''$	4	—	21,5	29	41	66		
„ $\text{S}_3\text{O}_6''$	14	—	37,7	58,3	57,4	90,6		

salze der Polythionate sind bedeutend schwerer löslich als die Ammonium- und Natriumpolythionate. Infolgedessen schied sich schon bei kleinen Konzentrationen an Thiosulfat ein kristallinischer Bodenkörper ab, in den Versuchen 20, 19, 18 allerdings erst nach längerem

Stehen und Schütteln, in den Versuchen 16 und 24 dagegen schon während des Einleitens von Schwefeldioxyd. Bei den hohen Thiosulfatkonzentraten (Versuche 22, 21, 11) bildet sich bald ein dicker, kompakter Kristallbrei, der ein weiteres Durchleiten von Schwefeldioxyd unmöglich macht. In diesen Fällen verblaßte die gelbe Farbe der Lösungen allmählich, in Versuch 11 war die Flüssigkeit zur Zeit der Analyse farblos. Im Bodenkörper waren beträchtliche Anteile unzersetzten Thiosulfates zugegen.

Von Versuch 18 angefangen enthielten die Bodenkörper kleine Mengen Pentathionat und von links nach rechts zunehmende Beimengungen von Schwefel. Besonders wichtig ist aber, daß die Bodenkörper in allen Versuchen tetrathionathaltig waren. Der Gehalt an Tetrathionat steigt mit der Anfangskonzentration an Thiosulfat rasch an und erreicht Werte über 40%. Daß die Bodenkörper in den mit den höchsten Thiosulfatkonzentrationen durchgeführten Versuchen 21 und 11 weniger Tetrathionat enthielten, hängt wohl mit der unvollständigen Umsetzung des Thiosulfates in diesen Versuchen zusammen.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, dient die Umsetzung zwischen Kaliumthiosulfat und schwefliger Säure zur Herstellung von Trithionat. Man geht gewöhnlich von einer bei 30° gesättigten Kaliumthiosulfatlösung aus, setzt erst gelöste schweflige Säure zu und leitet dann Schwefeldioxyd in kleinen Anteilen ein. Nach jedesmaligem Einleiten läßt man längere Zeit stehen und sammelt die abgeschiedenen Kristalle. Die bei 30° gesättigte Thiosulfatlösung entspricht, wie wir uns überzeugten, einem Gehalt von 25,5 g $K_2S_2O_3$ auf 15 cm³ Wasser, also beiläufig den Verhältnissen, die in Versuch 24 der Tabelle 2 vorliegen. In diesem Versuch wurde aber ein Bodenkörper mit nahezu 40% Tetrathionat erhalten. Die Ursache, warum bei der üblichen Darstellung erfahrungsgemäß reines Trithionat erzielt wird, liegt offenbar in der Art des Einleitens der schwefligen Säure. In unseren Versuchen wurde die Flüssigkeit von vornherein mit SO_2 gesättigt, dabei entsteht sofort die größtmögliche Polythionatmenge, also auch mehr Tetrathionat als seiner Löslichkeit entspricht. Setzt man das SO_2 wie bei der präparativen Darstellung in kleinen Anteilen zu, so wird jedesmal verhältnismäßig wenig Polythionat gebildet, so daß nur die Löslichkeit des Trithionates überschritten wird. Das in der Lösung verbleibende Tetrathionat reichert sich aber auch nicht an, weil es in den wiederholten Pausen zwischen den SO_2 -Zusätzen genügend Zeit findet, mit der

schwefligen Säure im Sinne der Gleichung (5) (S. 367) unter Trithionatbildung zu reagieren.

Aus der letzten Rubrik der Tabelle 2 ergibt sich, daß ebenso wie bei der Reaktion zwischen Ammoniumthiosulfat und schwefliger Säure die in Reaktion getretenen Mole $S_2O_3^{''}$ und SO_2 oft der Gleichung (6) (S. 368) entsprechend im Verhältnis 1:1,5 stehen. Die Übereinstimmung ist aber eine zufällige, denn die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (vgl. die drei letzten Horizontalreihen der Tabelle) weicht sehr von den Forderungen der Gleichung (6) ab.

Umsetzung zwischen Natriumthiosulfat und schwefliger Säure

Das zu den Versuchen verwendete Natriumthiosulfat „Kahlbaum“ hatte genau die Zusammensetzung $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Verunreinigungen, insbesondere Schwefel oder andere Schwefelverbindungen waren nicht vorhanden. Die bei 15° gesättigte Natriumthiosulfatlösung ist etwa 40%ig, sie enthält also 10 g $Na_2S_2O_3$ oder 15 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ auf 15 cm³ Wasser.

Die Ergebnisse der mit wechselnder Thiosulfatmenge ausgeführten Versuche sind in Tabelle 3 unter Versuch Nr. 25—33 eingetragen.

Um eine Abscheidung von festem Bodenkörper zu erhalten, müssen bei Natriumthiosulfat bedeutend größere Mengen Ausgangsmaterial angewendet werden als bei Ammonium- oder Kaliumthiosulfat. Dies hat zwei Gründe: Erstens sind die Natriumpolythionate leichter löslich als die anderen Alkalipolythionate, zweitens aber enthält das kristallisierte Natriumthiosulfat viel Kristallwasser (etwa 36%), das die Lösungen verdünnt. Abweichend von den früheren Versuchen brachten wir das gepulverte Natriumthiosulfat von vornherein nicht mit reinem Wasser, sondern mit gesättigter schwefliger Säure zusammen, um über das Gebiet der kleinen SO_2 -Konzentrationen, bei denen Schwefelabscheidung eintritt (vgl. S. 369), möglichst rasch hinwegzukommen. Trotzdem gelang es nicht, schwefelfreie Bodenkörper zu erhalten.

Unter der Einwirkung der schwefligen Säure lösen sich große Mengen Natriumthiosulfat in Wasser. Die Grenze wurde etwa in Versuch 32 erreicht, der mit 350 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ auf 15 cm³ Wasser angestellt war. Hier ging noch der größere Teil des Salzes in Lösung, bevor die Abscheidung der Polythionate eintrat. Eine weit-

Tabelle 3
Einwirkung von SO₂ auf Natriumthiosulfat

Versuch Nr.	25	33	27	28	29	30	32	31	38	46	40
Angewendet Gr. Na ₂ S ₂ O ₃ ·5aq je 15 cm ³ Wasser . . .	20	60	70	90	120	150	350	750	60	75	90
Aufgenommen Gramm SO ₂ auf 100 g Na ₂ S ₂ O ₃ ·5aq . .	24	30	26	26	28	30	23	18	41	37	30
Bodenkörper, Gramm auf 100 g Na ₂ S ₂ O ₃ ·5aq . . .	—	15	18	32	31	37	40	45	24	30	31
Zusammensetzung in Gew.-%:	Schwefel										
Na ₂ S ₂ O ₆	4,1	4,1	3,5	3,0	4,2	4,7	5,1	5,0	Spur	Spur	Spur
Na ₂ S ₄ O ₆ ·2H ₂ O	85,7	85,7	89,6	89,5	86,9	69,7	34,7	21,0	97,6	98,5	96,9
Na ₂ S ₃ O ₆	5,1	5,1	2,7	5,4	4,0	17,6	17,0	12,1	2,1	2,0	3,0
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	2,8	2,8	0,9	1,4	3,3	6,1	41,4	61,6	—	—	—
NaHSO ₃	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,4	—	—	—
Mutterlauge, Menge in Gr. Zusammensetzung in Gew.-%:	40	84	90	99	132	156	300	—	86	97	105
Na ₂ S ₂ O ₆	4,1	2,0	2,6	2,7	0,8	2,5	1,9	—	1,7	—	1,1
Na ₂ S ₄ O ₆	14,6	14,9	11,4	8,3	10,0	8,3	9,6	—	19,0	20,0	10,8
Na ₂ S ₃ O ₆	20,5	29,7	28,5	30,0	31,0	32,0	31,8	—	34,9	36,2	37,7
Na ₂ S ₂ O ₃	5,3	8,7	11,5	13,5	14,8	11,5	13,0	—	—	1,2	3,0
NaHSO ₃	1,2	1,2	1,7	2,3	2,0	4,7	1,5	—	0,4	0,6	1,6
SO ₂	1,1	0,4	0,3	1,3	0,9	0,9	0,4	—	1,7	—	1,2
H ₂ O	53,2	43,1	44,0	41,9	40,5	40,1	41,8	—	42,3	42,0	44,6
In Reaktion getreten											
Millimole S ₂ O ₃ ''	66	194	214	276	357	474	910	—	240	293	340
SO ₂	(64)	268	284	327	486	624	1160	—	357	440	(400)
SO ₂ : S ₂ O ₃ ''	1,0	1,4	1,3	1,2	1,4	1,4	1,3	—	1,5	1,5	(1,2)
Entstanden Millimole S ₆ O ₆ ''	5,3	6,6	8,2	12	8	19	45	—	4	—	4
„ S ₄ O ₆ ''	24	72	76	117	153	174	270	—	107	141	156
„ S ₃ O ₆ ''	34	106	110	132	177	252	500	—	126	150	168

gehende Reaktion fand aber auch noch in Versuch 31 mit 750 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf 15 cm³ H_2O statt. Dies legte die Vermutung nahe, daß fremdes Wasser zur Umsetzung des kristallisierten Natriumthiosulfates mit SO_2 überhaupt nicht nötig sei. Ein entsprechender Versuch zeigte aber, daß SO_2 auf trockenes gepulvertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nicht einwirkt. Fügt man jedoch nur eine Spur Wasser zu, so tritt Reaktion ein.

Bei Betrachtung der Bodenkörper ergibt sich folgendes: Trotzdem (ausgenommen in den Versuchen 32 und 31) das ganze Thiosulfat beim Einleiten von schwefliger Säure in Lösung geht und dann erst der Bodenkörper ausfällt, enthält dieser unzersetztes Thiosulfat. In Versuchen 32 und 31 erfolgte Polythionatabscheidung bereits bevor das Thiosulfat vollständig in Lösung gegangen war. Der Bodenkörper besteht demnach in diesen Fällen zum großen Teil aus Thiosulfat.

Gegenüber den Versuchen mit Kaliumthiosulfat ist auffallend, daß alle Bodenkörper beträchtliche Anteile (3—5%) Pentathionat enthalten. Offenbar ist das Natriumpentathionat verhältnismäßig schwer löslich. Aber auch Trithionat enthalten die Bodenkörper in allen Versuchen. Bis zu Versuch 29 mit 120 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf 15 cm³ H_2O hält sich der Trithionatgehalt in mäßigen Grenzen, von da an steigt er rasch beträgt in Versuch 31 bereits 60% der Tetra-thionatausbeute.

Die günstigsten Bedingungen für die Gewinnung von Natrium-tetrathionat liegen etwa in Versuch 28 vor, in welchem auf 100 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ berechnet 32 g Tetrathionat mit einem Gehalt von etwa 90% $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen wurden.

Das Ergebnis kann, wie weitere Versuche zeigten, bedeutend verbessert werden, wenn man unter Zusatz von arseniger Säure arbeitet. Die arsenige Säure bewirkt eine raschere Aufnahme der schwefligen Säure durch das Thiosulfat, eine vollständigere Umwandlung des Thiosulfates in die Polythionate und schließlich eine Verbesserung in der Qualität des abgeschiedenen Tetrathionates.

Die folgenden Versuche I—IV wurden ausgeführt, um festzustellen, welche Mengen arseniger Säure die besten Resultate liefern. In allen Versuchen ging man von 40 g Natriumthiosulfat und 10 cm³ Wasser aus; Versuch I wurde ohne Arsenzusatz ausgeführt, in Versuch II kamen 0,3 cm³, in Versuch III 0,8 cm³, in Versuch IV 2 cm³ einer gesättigten wäßrigen Lösung von arseniger Säure zur Anwendung. In alle Lösungen leitete man möglichst gleichartig SO_2 ein und bestimmte die aufgenommene Menge durch Wägen der Ge-

fäße in gewissen Zeitabständen. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Man sieht, daß die schweflige Säure in Anwesenheit von 0,3 cm³ der Arsenigsäurelösung (Kurve II) von dem Thiosulfat viel rascher aufgenommen wird als in Abwesenheit von Arsen (Kurve I). Eine

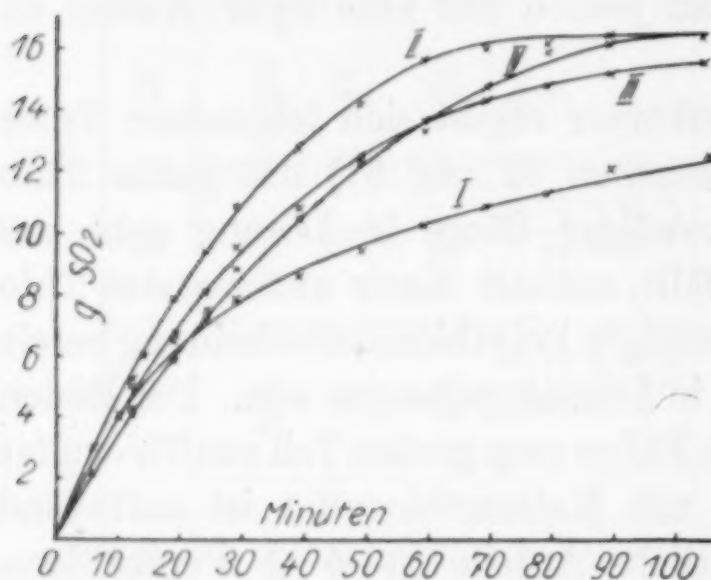


Fig. 1

weitere Erhöhung des Arsengesetzes steigert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr, sondern bewirkt eher eine geringe Verzögerung (Kurven III und IV), die aber auch durch geringfügige Unregelmäßigkeiten beim Einleiten des SO₂-Stromes vorgetäuscht sein kann.

Die Gesamtmenge der aufgenommenen schwefligen Säure beträgt in Anwesen-

heit von Arsen etwa 16 g (1,5 Mole SO₂ für 1 Mol S₂O₃"), in Abwesenheit des Arsens nur 12,6 g. Bodenkörper und Mutterlaugen waren bei den mit Arsen ausgeführten Versuchen vollständig frei von Thiosulfat, dieses geht also quantitativ in Polythionate über und zwar schon mit 0,3 cm³ der wäßrigen arsenigen Säure.

Während die ausfallenden Polythionate bei den ohne Arsenzusatz ausgeführten Versuchen immer schwefelhaltig waren (vgl. S. 377), wurde in Versuch II mit 0,3 cm³ arseniger Säure ein vollständig schwefelfreies Produkt erhalten. Seine Menge war viel größer als in Abwesenheit von Arsen (24 g gegenüber 13 g bezogen auf 100 g Na₂S₂O₃ · 5H₂O), außerdem war es besser kristallisiert und viel reiner als die ohne Arsenzusatz erhaltenen Präparate. Es enthielt etwa 98% Na₂S₄O₆ · 2H₂O gegenüber etwa 90% bei den besten in Abwesenheit von Arsen gewonnenen Produkten. In den mit größeren Arsenmengen ausgeführten Versuchen liegen die Verhältnisse bezüglich der Beschaffenheit der Bodenkörper nicht mehr so günstig wie in Versuch II. Bald nach Beginn des Einleitens von SO₂ trat in den Versuchen III und IV Trübung von Schwefel und Arsensulfid auf, die abgeschiedenen Polythionate waren gelb gefärbt und in Wasser nicht klar löslich.

Der Arsenigsäurezusatz von 0,3 cm³ gesättigter wäßriger Lösung ist demnach in jeder Hinsicht am vorteilhaftesten. Mit diesem Arsen-

zusatz wurden nun Versuche mit steigender Anfangskonzentration an Thiosulfat wie früher beschrieben angestellt. Die Resultate einiger von diesen Versuchen (Versuch Nr. 38, 46, 40) sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Das Thiosulfat ging in diesen Versuchen während des Einleitens der schwefligen Säure in Lösung, kurze Zeit darauf schied sich in guter Ausbeute schön kristallisiertes Polythionat ab, das fast schwefelfrei war und zu 97—98,5% aus $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestand. Das angewandte Thiosulfat war in allen Fällen nahezu vollständig aufgebraucht. Diese Bedingungen sind demnach für die präparatartige Darstellung von Tetrathionat aus Natriumthiosulfat gut geeignet. Geht man von größeren Thiosulfatmengen aus, so werden die Verhältnisse weniger günstig. Bei Anwendung von 120 bis 150 g Thiosulfat auf 15 cm³ Wasser scheidet sich Polythionat bereits ab, bevor das Thiosulfat ganz in Lösung gegangen ist. Dem Polythionat ist dann viel Thiosulfat beigemischt. Durch andauern des Schütteln und wiederholtes Einleiten von schwefliger Säure kann man zwar erreichen, daß das Thiosulfat schließlich in Lösung geht, der Bodenkörper enthält aber schon merkliche Mengen (etwa 5%) Trithionat. Mit 350 g Thiosulfat für 15 cm³ Wasser als Ausgangsmaterial erstarrt die Flüssigkeit nach kurzem Einleiten von schwefliger Säure zu einem festen Kristallbrei, der der Hauptsache nach aus Thiosulfat besteht.

In der letzten Rubrik der Tabelle 3 sind wie in den früheren Tabellen die in Reaktion getretenen Mengen Thiosulfat und schwefliger Säure sowie die erhaltenen Reaktionsprodukte in Millimolen angegeben. Man sieht, daß das Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{S}_2\text{O}_3''$ bei den ohne Arsenzusatz ausgeführten sehr schwankt, es ist durchweg niedriger als die Gleichung (6) (S. 368) verlangt. Bei den mit Arsenzusatz ausgeführten Versuchen 38, 46 und 40 ist die Übereinstimmung mit Reaktion (6) besser, denn das Molverhältnis $\text{SO}_2 : \text{S}_2\text{O}_3''$ ist 1,5 und Tri- und Tetrathionat sind in annähernd äquimolekularen Mengen entstanden. Wie S. 368 angegeben, hat RASCHIG bereits angegeben, daß die Thiosulfat-Schwefligsäurereaktion in sehr konzentrierter Lösung und in Anwesenheit von Arsenit der Gleichung (6) folgt.

Das Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Trithionat aus Natriumthiosulfat

Die vorstehenden Versuche haben ergeben, daß nahezu reines Natriumtetrathionat gewonnen wird, wenn man 15 cm³ gesättigter schwefliger Säure mit etwa $\frac{1}{3}$ cm³ Arsenigsäurelösung versetzt, 75—90 g kristallisiertes Natriumthiosulfat zufügt und das Ganze

mit Schwefeldioxyd sättigt. Die Ausbeute an Tetrathionat beträgt etwa 30% des Thiosulfatgewichtes, im vorliegenden Falle also 22 bis 27 g. Die Mutterlauge des Tetrathionates enthält 35—37% Natriumtrithionat. Da Kaliumtrithionat, wie aus Tabelle 2 (S. 375) hervorgeht, viel schwerer löslich ist als Natriumtrithionat, so kann durch Zugabe eines Kaliumsalzes zur Natriumtrithionatlösung ein großer Teil des Trithionates abgeschieden werden. RASCHIG machte davon bereits bei seiner S. 370 erwähnten Methode der Herstellung von Trithionat Gebrauch; er empfiehlt entweder eine heiß gesättigte Lösung von Kaliumchlorid oder eine Lösung von Kaliumacetat anzuwenden.

In unserem Falle ergab sich folgendes: Versetzt man die gelb gefärbte Mutterlauge des Natriumtetrathionates mit Kaliumsalzlösung, so entfärbt sich die Flüssigkeit nach einigem Stehen und das ausfallende Kaliumtrithionat ist stark mit Schwefel verunreinigt. Frühere Erfahrungen¹⁾ zeigten, daß schwefelhaltige Produkte stets in Lösungen auftreten, die infolge Verarmung an schwefliger Säure farblos geworden sind. Es ist deshalb zweckmäßig in die Lösungen vor dem Kaliumsalzzusatz SO_2 bis zur intensiven Gelbfärbung einzuleiten und das ausgefallene Kaliumtrithionat nach nicht zu langem Stehen abzufiltrieren, jedenfalls aber bevor die Flüssigkeit farblos geworden ist. Auf diese Art werden schwefelfreie Produkte erhalten.

Aus der mit dem gleichen oder dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen heiß gesättigter Kaliumchloridlösung versetzten Mutterlauge des Natriumtetrathionates schied sich sehr reines Kaliumtrithionat mit einem Gehalt von 98% $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und 2% $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ab. Die Beimengung von Tetrathionat war durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Alkoholzusatz leicht zu entfernen. 100 g der Mutterlauge ergaben 27 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$. Um auch den Rest des Trithionates, das noch in Lösung verblieben war, zu gewinnen, setzten wir etwa das halbe Volumen Alkohol zu. Das ausgefallene Produkt enthielt aber fast 40% $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, so daß das Verfahren nicht zu empfehlen ist.

Kaliumacetat als Aussalzmittel gibt je nach der Konzentration seiner Lösung sehr verschiedene Ergebnisse. Mit sehr konzentrierter Lösung (50 g Kaliumacetat auf 15 cm^3 Wasser) fiel aus 100 g Mutterlauge ein Niederschlag aus, der 16% Kaliumtetrathionat enthielt. Wir gingen deshalb zu verdünnteren Lösungen über, schließlich zu

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 50.

Lösungen von 50 g Kaliumacetat in 60 cm³ Wasser. Das Kaliumtrithionat war jetzt mit nur 3% Tetrathionat verunreinigt, welche Beimengung durch einmaliges Umkristallisieren zu entfernen ist. Aus 100 g Mutterlauge wurden etwa 40 g Kaliumtrithionat erhalten, also viel mehr als mit Kaliumchloridlösung. Die 100 g Mutterlauge enthielten vor den Zufügen der Kaliumacetatlösung 36% Natriumtrithionat und 20% Natriumtetrathionat. Mit Kaliumacetat wurde daher mehr Trithionat gewonnen als ursprünglich überhaupt vorhanden war. Die Erklärung ist einfach die, daß ein Teil des Tetrathionates in der durch Kaliumacetat gepufferten Lösung durch Bisulfit nach Gleichung (5) (S. 367) zu Trithionat abgebaut wurde. Die von dem Kaliumtrithionat abfiltrierte Flüssigkeit enthielt demgemäß nur mehr 8% Tetrathionat. Durch weiteres Einleiten von SO₂ ergab sich eine neue Abscheidung von Kaliumtrithionat. Das Filtrat enthielt nun bloß eine Spur Tetrathionat, 9,9% Kaliumtrithionat, aber 10,4% Kaliumthiosulfat, die sich nach Gleichung (5) gebildet hatten.

Im folgenden geben wir eine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetra- und Trithionat aus Natriumthiosulfat, in welcher die Erfahrungen aller von uns ausgeführten Versuche verwertet sind. Die Vorschrift bezieht sich auf 200 g Natriumthiosulfat als Ausgangsmaterial. Wie sich zeigte, wird diese Menge bei einmaliger Sättigung mit schwefliger Säure nicht vollständig in Polythionate übergeführt. Die Sättigung muß vielmehr in Intervallen wiederholt werden, wie in der Vorschrift angegeben.

Arbeitsvorschrift: In einem 300 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben versetzt man 40 cm³ gesättigter schwefliger Säure mit 1 cm³ einer gesättigten wäßrigen Lösung von arseniger Säure und 200 g fein gepulvertem, kristallisiertem Natriumthiosulfat. In die gelb gefärbte Masse leitet man unter Kühlung mit Wasser Schwefeldioxyd in sehr kräftigem Strom und schüttelt zeitweilig um. Die Masse wird tiefgelb und das Thiosulfat geht langsam in Lösung. Nach etwa 1 Stunde ist der größte Teil gelöst und es beginnt eine starke Abscheidung von Tetrathionat. Das Einleiten wird noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Dann wird unter wiederholtem Umschütteln dreimal je eine halbe Stunde stehengelassen und nach jedem Stehen etwa 7 Minuten Schwefeldioxyd in raschem Strom durchgeleitet. Die gelbe Farbe der Lösung wird beim Stehen zwar heller, sie darf aber nicht völlig verschwinden. Nach dem letzten Einleiten von SO₂ wird gut durchgeschüttelt und hierauf scharf abgenutscht. Der

Rückstand wird mit wenig starkem Alkohol und dann mit etwas Äther gewaschen.

In das etwa 225 g betragende Filtrat (ohne Waschflüssigkeit) wird noch einige Minuten SO_2 eingeleitet und die gelbe Lösung hierauf in einem 500 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben mit einer Lösung von 100 g Kaliumacetat in 120 cm³ Wasser versetzt. Man kühlt unter Umschütteln mit Leitungswasser, saugt nach kurzer Zeit von dem Kaliumtrithionatniederschlag ab und wäscht diesen mit Alkoholäther. Durch 5—10 Minuten langes Einleiten von SO_2 in das neue Filtrat kann man eine weitere Menge Trithionat gewinnen.

Sowohl das Tetrathionat wie das Trithionat sind etwa 95 bis 98%ig. Das erste ist meist schwach gelb gefärbt und enthält etwas Schwefel. Das Trithionat ist farblos und fast schwefelfrei. Beide werden durch Lösen in möglichst wenig lauwarmem Wasser, Abfiltrieren von Schwefel und Ausfällen mit dem gleichen Volumen Alkohol in ganz reinen, gut ausgebildeten Kristallen erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 62 g Natriumtetrathionat und 96 g Kaliumtrithionat.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1930.

Über die Herstellung von reinen Rheniumverbindungen

Von F. KRAUSS und H. STEINFELD

Nach den Untersuchungen von I. und W. NODDACK¹⁾ gelingt es Rheniumverbindungen von hohem Reinheitsgrade durch fraktionierte Destillation der Oxyde zu gewinnen.

In der Folgezeit sucht und findet W. FEITH²⁾ auf Grund der Arbeiten der erstgenannten in den Roh- und Zwischenprodukten der Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall Rhenium und arbeitet eine Methode aus, reine Perrhenate in größerer Menge fabrikatorisch darzustellen.

Nachdem das neue Metall nun auch für weitere Kreise zugänglich geworden ist, erscheint es wünschenswert, einen einfachen Weg zur Herstellung von reinen Rheniumverbindungen zu kennen, und wir haben versucht, einen solchen zu finden.

Wie orientierende Versuche bald ergaben, zeigen sich hierbei Schwierigkeiten besonderer Art. Sie sind bedingt durch die außergewöhnliche Beständigkeit der Perrhenate, die durch die Stellung des Rheniums im periodischen System zu erwarten war und die dadurch in Erscheinung tritt, daß einerseits diese Stoffe schwer zu reduzieren sind, sie auf der anderen Seite aber bei chemischen Umsetzungen überraschend leicht entstehen, so z. B. beim Auflösen von Verbindungen der niedrigeren Oxydationsstufen und des Metalles in Säuren usf.

Als Ausgangsmaterial diente uns Kaliumperrhenat von großer Reinheit³⁾, geliefert von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall und wir begannen unsere Arbeit damit, zu versuchen, eine Lösung der genannten Verbindung auf verschiedene Weise zu reduzieren, in der Erwartung, über ein Reduktionsprodukt in einfacher Weise zu reinen Rheniumverbindungen zu gelangen,

¹⁾ I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1; 183 (1929) 353; D.R.P. 483945, Kl. 40a vom 19. Juni 1925.

²⁾ W. FEITH, Z. angew. Chemie 43 (1930), 439.

³⁾ Vgl. bei W. FEITH, l. c., das Urteil von I. u. W. NODDACK. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 193. 25.

unter Vermeidung der immerhin nicht sehr angenehmen und einfachen Destillation der Oxyde.

Zunächst behandelten wir eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Kaliumperrhenat, die übrigens nach unseren Erfahrungen nicht so viel Salz enthält, als I. und W. NODDACK¹⁾ beim Beginn ihrer Versuche, als erst geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, aus Leitfähigkeitsmessungen errechnet haben, mit Schwefeldioxyd und stellten fest, daß selbst beim Erhitzen eine Einwirkung nicht stattfindet. Wohl färbt sich die Lösung nach einiger Zeit etwas gelb, doch tritt diese Erscheinung, die nach I. und W. NODDACK¹⁾ auf Reduktion des Re_2O_8 zu Re_2O_7 zurückzuführen ist, auch beim Einengen allein auf.

Auch der zweite Versuch verlief negativ. Nach den Angaben von KRAUSS und BRUCHHAUS²⁾ leiteten wir durch eine verdünnte Lösung des Kaliumperrhenates bei gleichzeitiger Belichtung mit einer Quarztauchlampe Wasserstoff, um festzustellen, ob, wie beim Ruthenium, Reduktion bis zu einer bestimmten Wertigkeitsstufe eintritt. Trotz mehrtägiger Versuchsdauer und Verwendung saurer, neutraler und alkalischer Lösungen konnten wir eine Einwirkung nicht feststellen.

Nunmehr gaben wir zu einer salzsauren Lösung des Kaliumperrhenates Zink und erhielten nicht nur wie I. und W. NODDACK³⁾ eine Gelbfärbung, sondern eine stufenweise, sich durch Farbumschläge ankündigende Reduktion, wie wir sie unter gleichen Bedingungen beim Vanadium, Ruthenium und anderen Metallen kennen. Unsere Lösung färbte sich zuerst gelb, dann grüngelb, blauviolett, braunschwarz, bis sich schließlich ein schwarzbrauner Niederschlag bildete und die Lösung fast wasserhell wurde.

Es ist also auf diesem Wege möglich, die verschiedenen Oxydationsstufen des Rheniums herzustellen und zu untersuchen, wenn er auch den Nachteil besitzt, daß ein neues Schwermetall in das Reaktionsgemenge gelangt.

Dieser Übelstand kann zum Teil dadurch vermieden werden, daß die Reduktion mit Natriumamalgam vorgenommen wird. In diesem Falle haben wir die Zwischenstufen nicht sicher beobachtet; es scheidet sich schnell der schwarzbraune Niederschlag aus, die

¹⁾ I. u. W. NODDACK, l. c.

²⁾ KRAUSS u. BRUCHHAUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 53, 63.

³⁾ I. u. W. NODDACK, l. c.

Lösung wird völlig wasserklar. Etwas stört in diesem Falle das Quecksilber.

Zum Schlusse führten wir noch eine Versuchsreihe mit Hydrazinhydrat aus. Auch hier zeigte sich der braune Niederschlag. Das Filtrat blieb jedoch dunkel, schwarzbraun, und war nicht zu entfärben. Nach einigen Tagen setzte sich wieder neuer Niederschlag ab. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist also geringer als bei den vorher beschriebenen, dagegen ist der Niederschlag aber sicher frei von fremden Schwermetallen, allerdings verhältnismäßig stark durch flüchtige Reaktionsprodukte verunreinigt.

Wir haben nun den in den letzten drei Fällen erhaltenen schwarzbraunen Niederschlag untersucht, den wir als metallisches Rhenium im Gemenge mit Oxyden ansehen.

Nach dem Trocknen bei 105° an der Luft und Aufbewahren im evakuierten Exsikkator stellt der Niederschlag ein schwarzes, sprödes Pulver dar.

Beim Reduzieren im Wasserstoffstrom erhielten wir gelegentlich einen weißen Beschlag, Wasser und einen nicht nur im Hinblick auf die drei verschiedenen Verfahren, sondern in jedem einzelnen Falle stark wechselnden Gesamtverlust. Auf Grund der Angaben von I. und W. NODDACK könnte die Ursache darin liegen, daß das fein verteilte Metall sich an der Luft oxydiert und dann beim Glühen im Wasserstrom neben Wasser Re_2O_8 abdestilliert. In dem braunen Filtrate vermuten wir kolloides Rhenium oder Rheniumoxyd; es läßt sich durch Stehenlassen oder Eindampfen ausflocken.

Der erhaltene Niederschlag löst sich leicht in Salz- oder Salpetersäure. Dampft man diese Lösung ein, erhält man einen weißen Rückstand, der in Wasser aufgenommen die Säure HReO_4 darstellt, die keine fremden Stoffe mehr enthält.

Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt es sich, besonders bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat, das Reduktionsprodukt vor dem Auflösen in Säuren im Wasserstoffstrom zu glühen.

Die sauer reagierende Lösung ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Perrhenate, auch der sehr leicht löslichen. Zum Beweis, daß hier die Perrheniumsäure vorliegt, haben wir Bariumchlorid hinzugegeben; es bildeten sich sofort die charakteristischen Kristalle des Bariumperrhenates. Im übrigen entspricht das Verhalten der Verbindung durchaus den Angaben von I. und W. NODDACK.

Es ergibt sich also, daß es möglich ist, Rheniumverbindungen dadurch zu gewinnen, daß das vorliegende Material, meist dürfte

es sich um Perrhenate handeln, in Lösung mit Zink und Salzsäure, mit Amalgam oder mit Hydrazinhydrat reduziert und das Reduktionsprodukt nach sorgfältiger Reinigung (Auswaschen, Glühen im Wasserstoffstrom) je nach dem vorliegenden Falle weiter behandelt wird. Für die Herstellung der Perrhenate wird es in Salz- oder Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und die erhaltene Perrheniumsäure als Ausgangsmaterial verwendet.

Zur Darstellung der Verbindungen von niedrigeren Oxydationsstufen des Rheniums wird die Reduktion im gegebenen Augenblicke unterbrochen.

Es sei noch erwähnt, daß es selbstverständlich möglich ist, die angegebene Methode in vielen Fällen auch zur Aufarbeitung von Rückständen zu verwenden.

Wir beabsichtigen, die Untersuchungen über Rhenium fortzusetzen, unter besonderer Berücksichtigung der Komplexverbindungen dieses Metalles.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft sind wir für die Beschaffung des Ausgangsmaterials für die Untersuchung zu großem Dank verpflichtet, den wir auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringen.

Auch den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, möchten wir für ihr Entgegenkommen unseren Dank aussprechen.

Versuche

1. Reduktion mit schwefliger Säure

In 50 cm³ einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumperrhenat wird Schwefeldioxyd eingeleitet. Eine Einwirkung ist nicht zu bemerken. Beim gleichzeitigen starken Einengen tritt Gelbfärbung ein, eine Erscheinung, die sich jedoch auch ohne Schwefeldioxyd zeigt.

Kaliumperrhenat wird also unter diesen Bedingungen von schwefliger Säure nicht reduziert.

2. Reduktionsversuch mit Wasserstoff bei gleichzeitiger Belichtung mit kurzwelligen Strahlen

Durch eine wäßrige Lösung, die in 250 cm³ 0,1 g Kaliumperrhenat enthält, wird nach den Angaben von KRAUSS und BRUCHHAUS¹⁾ bei gleichzeitiger Belichtung mit einer Quarztauchlampe von

¹⁾ KRAUSS u. BRUCHHAUS, l. c.

HERAEUS G. m. b. H., Hanau/Main, Wasserstoff hindurchgeleitet. Nach einer Versuchsdauer von 20 Stunden war keine Einwirkung festzustellen. Bei Wiederholung des Versuches mit einer salzsauren und mit einer Kalilauge enthaltenden Lösung war das Ergebnis ebenfalls negativ.

Es ist also bei den angegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich mit Wasserstoff bei gleichzeitiger Belichtung mit kurzwelligen Strahlen eine Lösung von Kaliumperrhenat zu reduzieren.

3. Reduktion mit Zink und Salzsäure

50 cm³ einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Kaliumperrhenat werden mit 2 cm³ konz. Salzsäure versetzt und dann nach und nach kleine Zinkstückchen eingetragen. In der Kälte tritt nach einiger Zeit Reduktion ein und die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann gelbgrün, blauviolett und braunschwarz. Hat die Wasserstoffentwicklung nachgelassen, wird weiter Salzsäure und Zink hinzugegeben; setzt man die Reduktion fort, so scheiden sich schwarzbraune Flocken ab, die von der schließlich fast wasserhellen Lösung abfiltriert werden.

Wird die Reaktion in der Wärme ausgeführt, so geht sie stürmisch vonstatten und es gelingt dann nicht, die einzelnen Oxydationsstufen zu fassen.

4. Reduktion mit Natriumamalgam

Fügt man kleine Stückchen Natriumamalgam zu 50 cm³ einer kalt gesättigten, salzsauren Lösung von Kaliumperrhenat, so tritt unter schneller Farbänderung Reduktion wie bei den eben beschriebenen Versuchen ein. Es scheiden sich schließlich schwarzbraune Flocken aus, die Lösung wird völlig wasserhell. Die Reduktionswirkung ist nach unseren Erfahrungen bei dieser Methode am größten.

5. Reduktion mit Hydrazinhydrat

Setzt man unter Erwärmen tropfenweise zu einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumperrhenat, die mit Salzsäure angesäuert wurde, Hydrazinhydrat, so tritt nach kurzer Zeit Schwarzfärbung ein, dann Ausflockung eines Niederschlags bei gleichzeitiger Aufhellung der Lösung. Der Niederschlag enthält in diesem Falle flüchtige Reaktionsprodukte.

6. Untersuchung des entstandenen Niederschlages

Der bei den letzten drei Versuchsreihen entstandene Niederschlag wird abfiltriert, bei 105° getrocknet, pulverisiert und im evakuierten Exsikkator aufbewahrt. Man erhält so ein schwarzes, sprödes Pulver, das an der Luft an Gewicht zunimmt.

Wir nehmen an, daß es sich um metallisches Rhenium handelt, das Oxyde enthält. Glüht man das Pulver im Wasserstoffstrom, so entsteht Wasser und ein weißer Beschlag, den wir nach den Angaben von I. und W. NODDACK für Re_2O_8 halten. Bei dem mit Hydrazinhydrat erhaltenen Reduktionsprodukt bilden sich außerdem weiße Nebel, die zeigen, daß dieses nicht völlig rein ist und neben Rhenium, Rheniumoxyden noch andere Bestandteile enthält, die von der Darstellung stammen.

Der Gesamtverlust variiert stark, und zwar nicht nur innerhalb der verschiedenen Verfahren, sondern in jedem einzelnen Falle. Wir legen hierbei der Tatsache, daß wir bei der Reduktion mit Amalgam Werte erhalten haben, die für ReO_3 stimmen, vorläufig keine Bedeutung bei.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß Lösungen von Perrhenaten durch Zink und Salzsäure, Natriumamalgam oder Hydrazinhydrat reduziert werden können.

2. Auf Grund dieses Ergebnisses wird ein Verfahren zur Herstellung von reinen Rheniumverbindungen, besonders von Perrhenaten, beschrieben.

Braunschweig, Chemisches Institut der Technischen Hochschule am 31. Juli 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1930.

Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden. IV.¹⁾

Über Samarium(II)jodid und den thermischen Abbau des Samarium(III)jodids

Von G. JANTSCH und N. SKALLA

Mit 4 Figuren im Text

Die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen auf dem Gebiete der seltenen Erden haben einerseits unsere Kenntnis physikalischer Art, insbesondere über den Aufbau der Atome in dieser Elementengruppe wesentlich vertieft, andererseits haben dieselben aber auch erkennen lassen, daß das chemische Verhalten der Lanthanide kein so gleichförmiges ist, wie man früher, als man sich hauptsächlich noch mit der Isolierung und Reindarstellung der einzelnen Glieder der Reihe beschäftigen mußte, anzunehmen geneigt war. Es zeigte sich, daß einzelne Elemente neben den beständigen dreiwertigen Formen auch Verbindungen zu bilden vermögen, in welchen dieselben in anderen Wertigkeitsstufen auftreten. Während die höheren Stufen beim Cer, Praseodym und Terbium seit langem bekannt, aber nur beim Cer abschließend untersucht sind, hat man sich in der letzten Zeit besonders mit den Verbindungen beschäftigt, in welchen Samarium, Europium und Ytterbium zweiwertig auftreten. Insbesondere wurden salzartige Stoffe und von diesen die Chloride und teilweise auch die Bromide untersucht. Die Karbide dagegen, in welchen man gleichfalls zweiwertige Erden angenommen hat, bedürfen, trotz der in der letzten Zeit erzielten Fortschritte, noch weiterer Aufklärung.

Um die bisherigen Erfahrungen über den Aufbau der (III)-Halogenide²⁾ zu ergänzen, haben wir uns mit den Jodiden beschäftigt

¹⁾ III. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 49.

²⁾ C. MATIGNON u. E. CAZES, Ann. chim. phys. (8) 8 (1906), 417; G. JANTSCH, H. RÜPING u. W. KUNZE, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 210; W. PRANDTL u. H. KÖGL, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 265; W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 181; W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 352.

und berichten heute über die Ergebnisse unserer Untersuchungen bei den Jodiden des Samariums.

Trotzdem vorausszusehen war, daß von den Trihalogeniden die Jodide wegen des großen Ionenvolumens des Jodions am leichtesten in die Dijodide überführbar sein werden, ist darüber, wohl wegen der schwierigen Darstellung derselben, noch wenig bekannt geworden. Über das Samarium(II)jodid liegt nur eine kurze Notiz von C. MATIGNON und E. CAZES¹⁾ vor.

Leitet man über vollkommen entwässertes Samarium(III)jodid reinen Wasserstoff, so beginnt, wie wir feststellen konnten, die Reduktion bereits bei etwa 350°, während dieselbe beim Chlorid erst oberhalb 450° einsetzt. Bei einiger Übung gelingt es in 11 bis 12 Stunden bei Temperatursteigerung bis 760° 2 g SmJ_3 in reines Jodür SmJ_2 zu überführen. Man erhält dasselbe als tiefgrüne, fast schwarze, aus der Schmelze kristallin erstarrte Masse. Enthält aber der Wasserstoff nur Spuren von Sauerstoff bzw. von Feuchtigkeit, so gesellen sich dem sehr empfindlichen Salze, infolge der langen Einwirkungsdauer des Wasserstoffs, weiße Oxyjodide zu. Die schwierige Reinigung des Wasserstoffs und die lange Darstellungsdauer haben daher den Wunsch gezeigt, die Überführung der Trihalogenide in die zweiwertige Stufe in anderer Weise durchzuführen, nämlich durch thermischen Abbau.

Betrachtet man die von uns früher mitgeteilten Schmelzpunkte der Ceriterdenhalogenide, insbesondere jene der Jodide²⁾, so fällt es auf, daß der Schmelzpunkt des Samarium(III)jodids abnorm hoch liegt. Während NdJ_3 bei 775° schmilzt, schmilzt SmJ_3 nicht, wie zu erwarten war, tiefer, sondern zwischen 816° und 824°. Es zeigt sich ein Schmelzpunktsintervall und das Salz scheidet Jod ab. Wir haben seinerzeit schon darauf hingewiesen, daß es sich dabei um einen Übergang in niedere Formen handeln dürfte.

Erhitzt man im Hochvakuum unter 0,01 mm Hg reines, wasserfreies Samarium(III)jodid, so beginnt dasselbe bei 560° Jod abzuspalten. Zwischen 680° und 720° ist die Jodabgabe stürmisch, oberhalb 750° flaut dieselbe wieder ab. Gleichzeitig geht ein geringes Absublimieren des Trijodids und ein Zerfall des Dijodids, auf welchem noch näher zurückzukommen sein wird, nebenher. Damit ist eine relativ einfache und rasche Darstellungsmethode für Samarium(II)-

¹⁾ C. MATIGNON u. E. CAZES, *Ann. chim. phys.* (8) 8 (1906), 425.

²⁾ G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 185 (1929), 52.

jodid gegeben. Wir erhitzen, um die Nebenreaktionen möglichst in den Hintergrund zu drängen, etwa 2,5 g SmJ_3 möglichst rasch im Hochvakuum (in 4—5 Minuten) auf 800° , halten bei dieser Temperatur 45 Minuten, steigern darauf auf 900° während 15 Minuten und erhalten so mit 90% Ausbeute reines SmJ_2 , welches unter Zersetzung bei 840° schmolz.

Das Samarium(II)jodid ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Läßt man es nur kurze Zeit an der Luft liegen, so hat es sich bereits zersetzt. Seine tiefbordeauxrote Lösung ist, wenn vollkommen reines Salz vorliegt, beständiger als jene des Chlorids; sie zersetzt sich langsam unter Entfärbung mit Wasserstoffentwicklung. Dabei scheidet sich basisches Oxyjodid ab. Durch Fällern mit Sulfat- bzw. Chromat- oder Phosphationen erhält man die entsprechenden Salze. Wir konnten das hellorgangelbe, schwerlösliche Sulfat isolieren und seine Formel durch Ermittlung des Atomverhältnisses zu SmSO_4 sicherstellen. Dasselbe ist bedeutend weniger beständig als Europium(II)sulfat. In verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung.

Das Äquivalentleitvermögen der Jodurlösung, welches wir bei 0° und 25° gemessen haben und über welches nebenstehende Kurven orientieren, zeigt anfangs die für Lösungen dreioniger Salze charakteristischen Werte. Das Leitvermögen muß aber, wie auch die Kur-

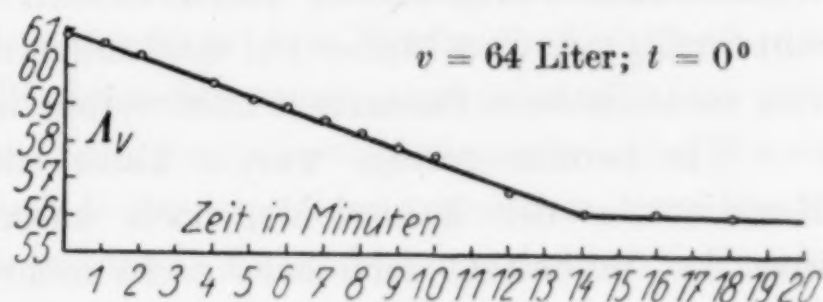


Fig. 1

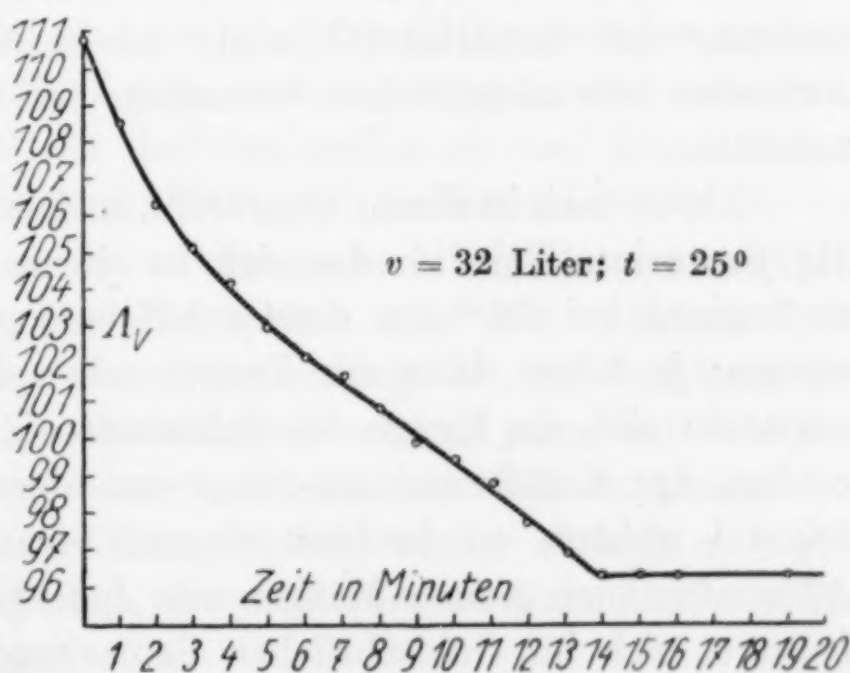


Fig. 2

ven erkennen lassen, mit der Zeit abnehmen, da sich ja die tiefrote Lösung gemäß der Reaktion $2\text{SmJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Sm}^{\text{III}}\left(\text{OH}\right)_{\text{J}_2} + \text{H}_2$ unter Abscheidung von basischem (III)Jodid zersetzt und entfärbt.

Erscheint durch diese Untersuchungsergebnisse, wie auch durch jene, die W. KLEMM und seine Mitarbeiter¹⁾ beim Samarium(II)-chlorid erhalten haben, die Zweiwertigkeit des Samariums in den Dihalogeniden bewiesen, so erforderten doch die Angaben von W. PRANDTL und H. KÖGL²⁾ noch eine Aufklärung.

Diese Forscher nehmen an, daß bei der Reduktion von Samarium(III)chlorid bzw. Bromid nicht Verbindungen des zweiwertigen Samariums entstehen, sondern Subhaloide, die neben Trichlorid bzw. Tribromid metallisches Samarium in der Zusammensetzung $\text{Sm} + 2\text{SmCl}_3$ bzw. $\text{Sm} + 2\text{SmBr}_3$ enthalten, und sie begründen ihre Auffassung damit, daß es ihnen gelungen ist, beim Erhitzen von SmCl_2 im Wasserstoffstrome bzw. von SmBr_2 im Strome von Wasserstoff und Ammoniak auf $900\text{--}1000^\circ$ neben absublimiertem Tribromid metallisches Samarium im Gefäßmateriale (es wurden Goldschiffchen angewandt) nachzuweisen. Auch nach dem Erhitzen von SmCl_2 mit Quecksilber auf 400° sollen sich im Quecksilber Spuren von metallischem Samarium nachweisen lassen.

Wie bereits gezeigt wurde, kann eine solche Auffassung der Konstitution der Subhaloide, nach unseren heutigen Kenntnissen über das Verhalten derselben, nicht mehr aufrechterhalten werden. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen derartiger Verbindungen bei anderen Metallen³⁾ lassen dies erkennen. Bei der näheren Untersuchung des Samarium(II)jodids ist es schließlich gelungen, das Auftreten von metallischen Samarium beim Erhitzen desselben aufzuklären.

Erhitzt man in einem Quarzrohr im Hochvakuum unter $0,01\text{ mm Hg}$ Samarium(II)jodid, das sich in einem Goldschiffchen befindet, so beginnt bei 680° aus dem Schiffchen gelbes Trijodid abzusublimieren; je höher dann die Temperatur gehalten wird, desto mehr verstärkt sich die Menge des Sublimates. Da sich an den heißesten Stellen der Gefäßwand wieder etwas absublimiertes Trijodid zum Dijodid abbaut, so beobachtet man in der gekühlten Falle der Apparatur auch geringe Mengen von Jod. Nach beendetem Versuche befindet sich im Goldschiffchen Samarium(II)jodid in, je nach der gewählten Temperatur, verschieden großen Mengen. Das Schiffchen selbst ist brüchig geworden und es hat sich dem Golde Samarium-

¹⁾ W. KLEMM u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 181; **184** (1929), 345.

²⁾ W. PRANDTL u. H. KÖGL, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 265.

³⁾ G. v. HEVESY u. E. LÖWENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 266.

metall zulegiert. Bei quantitativer Durchführung zeigt es sich, daß die Menge des absublimierten Samariumtrijodids sich zur Menge Samariummetall im Golde verhält wie 2:1. Das im Schiffchen zurückgebliebene Dijodid zeigt unverändert ein Atomverhältnis $\text{Sm} : \text{J} = 1 : 2$.

Faßt man diese Ergebnisse mit jenen beim thermischen Abbau des Trijodids zusammen, so ergibt sich folgendes Bild. Das Samarium(III)jodid beginnt sich im Hochvakuum bei 560° abzubauen, es bildet sich Samarium(II)jodid und Jod. Gleichzeitig sublimieren geringe Mengen Trijodid ab. Bei Temperatursteigerung wird die Geschwindigkeit des Abbaues immer größer. Bei 680° setzt aber auch die Disproportionierung des Dijodids: $3 \text{SmJ}_2 = 2 \text{SmJ}_2 + \text{Sm}$ ein, welche jedoch erst oberhalb $\sim 850^\circ$ stärker in die Erscheinung tritt. Damit findet der Vorgang seine einfache Erklärung und es besteht kein Grund mehr, insbesondere auch im Hinblick auf das Verhalten der wäßrigen Lösungen, in den Samarium(II)halogeniden die Gegenwart von metallischem Samarium anzunehmen. Daß sich niedere Halogenide beim Erhitzen disproportionieren und unter Bildung höherer Stufen noch tiefere zu bilden vermögen, bzw. Metall abscheiden, ist seit langem bekannt. Es sei hier nur an das Verhalten der betreffenden Chloride des Zirkons¹⁾ und Titans²⁾ erinnert. Auch bei Sulfiden läßt sich dies nachweisen. Vor kurzem haben A. BRUKL und G. ORTNER³⁾ berichtet, daß auch bei den Galliumsulfiden analoge Erscheinungen zu beobachten sind. Das Gallium(II)sulfid baut sich im Hochvakuum bei 700° zu Gallium(I)sulfid ab und dieses zerlegt sich bei 800° in metallisches Gallium und Gallium(III)sulfid.

Es lag nahe, den thermischen Abbau auch beim Samarium(III)bromid⁴⁾ zu versuchen. Dasselbe spaltet aber erst oberhalb 700° Brom ab. Es liegen dann das Temperaturgebiet, bei welchem der Abbau mit genügender Geschwindigkeit erfolgt, jenes bei welchem die Sublimation des Trijodides stark einsetzt und dasjenige, bei welchem bereits gebildetes Dibromid sich wieder zerlegt, zu nahe beieinander, als daß es gelingt, diesen Abbau zu einer Methode für

¹⁾ O. RUFF u. R. WALLSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 96.

²⁾ O. RUFF u. F. NEUMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 81; F. MEYER, A. BAUER u. R. SCHMIDT, Ber. 56 (1923), 1908.

³⁾ A. BRUKL u. G. ORTNER, Naturwiss. 18 (1930), 393.

⁴⁾ Herr Ing. H. JAWUREK, welcher diese Versuche ausführte, hat nebenbei auch festgestellt, daß SmBr_3 bei $665 \pm 2^\circ$ schmilzt und nicht bei 623° , wie W. KLEMM u. R. ROCKSTROH angeben.

die Darstellung des Dibromids auszugestalten. Da das Chlor im Trichlorid noch fester gebunden ist, kann man auf diesem Wege überhaupt nicht mehr zum Dichlorid gelangen.

Versucht man Neodym(III)jodid im Hochvakuum thermisch abzubauen, so spaltet sich, oberhalb 760° , erkennbar an der Bräunung des Schliffettes, etwas Jod ab, gleichzeitig setzt aber auch ein starkes Absublimieren des Trijodids ein. Es bilden sich dabei auch geringe Mengen von Neodymmetall, denn das Porzellanschiffchen, in welchem wir den Versuch ausführten, zeigte einen geringen grauen Anflug von Silicium.

Neodym(III)jodid verhält sich wie Samarium(III)chlorid; bei den Temperaturen, bei welchen sich Samarium(III)jodid abbaut, ist es noch beständig. Am unbeständigsten ist das Europium(III)jodid, denn dasselbe beginnt, wie wir vor kurzem zeigen konnten¹⁾, bereits unter gewöhnlichem Druck bei Raumtemperatur Jod abzuspalten.

Versuche

1. Darstellung von Samarium(III)jodid

Zur Herstellung von reinstem, wasserfreiem Jodid verwandten wir ein Gemisch des wasserhaltigen Salzes mit Ammonjodid, welches auf 1 Sm 6 Mol. NH_4J enthielt und entwässerten dasselbe in einem Strome von Jodwasserstoff, der, von seiner synthetischen Herstellung her, noch etwa 70% Wasserstoff enthielt, durch allmähliches Erhitzen auf 350° . Um das Ammonjodid restlos abzusublimieren, steigerten wir darauf die Temperatur auf $600\text{--}650^{\circ}$. Nach dem Erkalten in dem vorbezeichneten Gasgemisch wurde der Jodwasserstoff durch Stickstoff verdrängt. Zur Vermeidung der Bildung basischer Salze, welche sich durch Auftreten weißer Pünktchen in dem goldgelben Jodid und durch Verminderung der Löslichkeit sofort verraten, ist die Anwendung sauerstofffreier und vollkommen trockener Gase unerlässlich. Wir haben über die Reinigung und Trocknung der Gase sowie über die Darstellung der wasserfreien Jodide in unserer Abhandlung III²⁾ bereits eingehend berichtet, so daß hier der Hinweis auf dieselbe genügt.

2. Reduktion des Samarium(III)jodids mit Wasserstoff

Das Jodid befand sich in einem Goldschiffchen in einem Rohre aus Supremaxglas. Dem Goldschiffchen war ein mit wenig Jodid

¹⁾ G. JANTSCH, H. ALBER u. H. GRUBITSCH, Monatsh. 53 u. 54 (1929), 305.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 49.

beschicktes Porzellanschiffchen vorgestellt, was den Zweck hatte, evtl. in den Gasen noch vorhandene Spuren von Sauerstoff bzw. von Feuchtigkeit abzufangen. An dem Auftreten von weißem basischem Jodide in dem Porzellanschiffchen zeigte es sich, daß diese Maßregel sehr zweckmäßig war. Die Heizung erfolgte durch einen Widerstandsofen mit konstanter Heizzone; die Temperaturmessung geschah zunächst mittelst Thermometer, später mit einem Thermo-element. Nachdem das Jodid mit Jodwasserstoff nachentwässert war, wurde, nach dem Erkalten, auf reinen, trockenen Wasserstoff umgeschaltet und die Temperatur im Verlaufe von 11 Stunden langsam auf 750—760° gesteigert und darauf bei dieser Höhe 1½ Stunden beibehalten. Nach dem Abkühlen füllte man das Rohr mit reinem Stickstoff.

Die Reduktion setzt bereits bei 350°, also bedeutend niedriger ein, als wie beim Chlorid. Das (II)Jodid ist tiefdunkelgrün, fast schwarz gefärbt, glänzend, kristallin. Es löst sich im Wasser mit tiefroter Farbe. Die Lösung entwickelt Wasserstoff und entfärbt sich allmählich unter Abscheidung von basischem (III)Salz. Sie ist um so beständiger, je reiner das Jodid ist und viel beständiger, als jene des Chlorides. Beim Schütteln mit Luft tritt rasch, beim Zusatz von Säuren, selbst von Essigsäure, tritt momentan unter stürmischer Wasserstoffentwicklung Entfärbung ein.

0,7511 g SmJ_3 gaben bei der Reduktion einen Verlust von 0,1794 g, das entspricht 23,88% Verlust; berechnet 23,89%.

0,5717 g Subst. gaben 0,2473 g Sm_2O_3 und 0,6605 g AgJ .

Ber. für SmJ_2 37,21% Sm 62,79% J

Gef. „ „ 37,30% „ 62,45% „

Sm : J = 1 : 1,98.

3. Thermischer Abbau des Samarium(III)jodids im Hochvakuum

Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgende Anordnung als am geeignetsten: Das Jodid befand sich in einem Goldschiffchen in einem einseitig geschlossenen, dickwandigen Rohre aus durchsichtigem Quarz, auf welches eine Kappe aus Jenaglas aufgeschliffen war. Dann folgte eine, in einem Dewargefäße befindliche Jodfalle, die mit festem Kohlendioxyd-Aceton gekühlt wurde und ein auf etwa 200° angeheiztes Rohr mit Silberfolie. Anschließend war die Abzweigung zum Grobmanometer und zum MacLeod und darauf folgte die Leitung zur Pumpe. Als solche benutzten wir eine PFEIFFER'sche zweistufige Röntgen-Ölluftpumpe, die sich, da das

erforderliche Vakuum rasch erreicht werden mußte und andererseits eine möglichste Einfachheit und Unempfindlichkeit der Apparatur gewährleistet sein sollte, bestens bewährte und innerhalb weniger Sekunden ein dauerndes Vakuum unter 0,01 mm im Quarzrohr ermöglichte. Vor der Jodfalle war mittelst eines Dreiweghahnes die Stickstoffleitung unserer Entwässerungsapparatur angeschlossen, welche die Zuführung von reinem, trockenem Stickstoff in das Quarzrohr gestattete. Über das letztere konnte ein Widerstandsofen geschoben werden, dessen Strombedarf zum Konstanthalten der gewünschten Temperaturen vorher an den Zusatzwiderständen markiert worden war. Unter dem Quarzrohr befand sich, mit der Lötstelle unter der Mitte des Goldschiffchens, ein geschütztes Thermoelement aus Nickel-Nickelchrom. Wir hatten uns ferner überzeugt, daß das Quarzrohr bis 900° vakuumdicht war. Sämtliche Teile der Apparatur waren miteinander durch Schliffe verbunden bzw. verblasen. Da es sich bei Vorversuchen erwiesen hatte, daß eine allmähliche Temperatursteigerung wegen den nebenhergehenden, später zu beschreibenden Vorgängen nicht zweckmäßig ist, heizten wir den Ofen außerhalb des Quarzrohres an und schoben ihn dann über dasselbe. Dadurch erreichten wir die erforderlichen Temperaturen in kürzester Zeit. Die Arbeitsweise war nun die folgende:

Nachdem anhaftende Feuchtigkeit aus der Apparatur vollkommen entfernt worden war, wurde das Goldschiffchen mit etwa 2,5 g Samarium(III)jodid in das Quarzrohr eingeführt und das letztere unter 0,01 mm Hg ausgepumpt. Darauf wurde der, inzwischen auf 900° angeheizte Widerstandsofen über das Quarzrohr geschoben. In 4—5 Minuten wurde so in demselben eine Temperatur von 800° erreicht. Während dieses schnellen Temperaturanstieges beobachtet man folgendes: Bei etwa 550—570° beginnt, erkennbar an der Bräunung des Schliffettes, die Jodentwicklung und im Temperaturbereiche von 680—720° ist dieselbe stürmisch. Die Glaskappe des Quarzrohres und die Ableitung bedecken sich mit Jodkristallen, die durch Abfächeln mit einem Brenner in die Jodfalle getrieben werden müssen. Oberhalb 750° ist die Jodabscheidung nur mehr sehr gering. Wir erhitzten etwa 45 Minuten auf 800°, steigerten dann rasch auf 900° und beließen 15 Minuten bei dieser Temperatur. Darauf wurde der Ofen weggeschoben, das Quarzrohr erkalten gelassen, die Pumpe abgestellt und das Rohr mit reinem, trockenem Stickstoff gefüllt.

Bei besonderen Versuchen beobachteten wir, daß die Jodabscheidung bei einem Vakuum von 0,01 mm Hg bei 560° beginnt.

Nach beendetem Abbau befindet sich das Samarium(II)jodid in dem Goldschiffchen als eine aus dem Schmelzflusse strahlig kristallin erstarrte, tiefgrüne, fast schwarze Masse. In geringem Abstände von dem Schiffchen hat sich an den Wänden des Quarzrohres eine Zone von tiefgrünem Jodür und darauf folgend eine solche von gelbem Jodid gebildet. Das Gold des Schiffchens ist samariumhaltig. Das Absublimieren des (III)Jodids und der Zerfall des (II)Jodids, auf welche später näher eingegangen werden soll, lassen sich eben nicht vollständig vermeiden, denn bei den Temperaturen, bei welchen dieselben bereits in Erscheinung treten, ist die Geschwindigkeit des Abbaues des Jodids noch zu gering. Immerhin läßt sich aber bei einiger Übung der Vorgang so leiten, daß die Ausbeute an Jodür im Schiffchen 90% der theoretischen beträgt.

Das Jodür befindet sich im Goldschiffchen als erstarrte Schmelze. Es ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Um es pulvern zu können und zur Analyse bzw. zur Aufbewahrung zu bringen, gingen wir wie folgt vor. Wir entfernten die Kappe des Quarzrohres, führten in dasselbe rasch einen gefalteten Streifen Glanzpapier ein, zogen schnell das Schiffchen heraus und brachten es in die gleich zu beschreibende, mit trockenem Kohlendioxyd gefüllte Einrichtung. Dabei gelangte kein an den Wänden des Quarzrohres haftendes Sublimat zu dem Abbauprodukt.

Die Pulverisier- und Abfülleinrichtung bestand aus dem länglichen Glasgefäß *A*, durch welches vom Ansatz *a* her trockenes Kohlendioxyd strömte. Mittels eines Schabers in Form einer Stahlnadel läßt sich das Jodür leicht, sobald die ersten Stücke abgesprungen sind, aus dem Goldschiffchen entfernen, ohne daß dabei Gold mit abgeschabt wird. Nach dem Herausholen des Schiffchens wird das Salz mittelst eines plattgedrückten Glasstabes pulverisiert. Darauf wird die Kappe *B* aufgesetzt und das Kohlendioxyd durch trockenen Stickstoff verdrängt. Durch Neigen des Gefäßes und Drehen der Kappe kann nun das gepulverte Salz, ohne Substanzverlust und ohne daß es durch hinzutretende Feuchtigkeit der Luft zersetzt

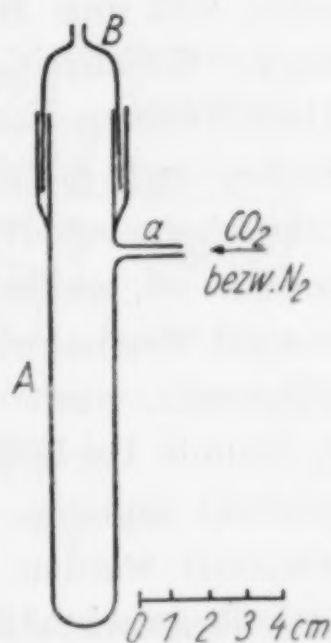


Fig. 3

wird, in Wägegläschen oder Aufbewahrungsgläser abgefüllt werden. Das Aufbewahren muß vollkommen trocken und vor Licht geschützt geschehen.

0,2970 g Subst. gaben	0,1271 g Sm_2O_3	und	0,3467 g AgJ.
Ber. für SmJ_2	37,21% Sm		62,79% J
Gef.	36,90% „		63,10% „
Sm : J = 1 : 2,03.			

4. Thermischer Abbau des Samarium(III)bromids im Hochvakuum¹⁾

Die apparative Anordnung war im wesentlichen dieselbe wie beim Abbau des Jodids, nur mußte zum vollkommenen Niederschlagen der Bromdämpfe die Falle mit flüssiger Luft gekühlt werden. Die Bromabspaltung aus dem (III)Bromid beginnt bei einem Vakuum unter 0,01 mm Hg langsam bei etwa 700° und ist bei 800—850° stark. Gleichzeitig setzt aber bei diesen Temperaturen ein starkes Absublimieren des SmBr_3 und der Zerfall des gebildeten SmBr_2 in SmBr_3 und metallisches Samarium, das sich mit dem Golde des Schiffchens legiert, ein. Bei 950°, wo das Quarzrohr bereits erheblich undicht ist, waltet die Disproportionierung vor, so daß Samarium(II)-bromid überhaupt nicht mehr gefaßt werden konnte. Als man das Tribromid nach raschem Anheizen 2½ Stunden bei 800° und ½ Stunde bei 900° hielt, ließ sich in schlechter Ausbeute ein Abbauprodukt isolieren, in welchem das Atomverhältnis $\text{Sm} : \text{Br} = 1 : 2,19$ ermittelt werden konnte. Die Reindarstellung des Dibromids wird deshalb zweckmäßiger durch Reduktion des Tribromids mit Wasserstoff²⁾ vorzunehmen sein. Beim thermischen Abbau im Hochvakuum erfolgt eben die Bromabspaltung mit genügender Geschwindigkeit erst bei Temperaturen, bei welchen auch die oben geschilderten Vorgänge bereits so rasch verlaufen, daß die Isolierung des reinen Dibromids in genügender Ausbeute nicht mehr möglich ist. Auch treten dabei schon in erheblichem Maße Korrosionen des Quarzrohres bzw. des keramischen Materiales, wir verwandten auch Schiffchen aus Berliner „K“-Masse, ein.

5. Thermischer Zerfall des Samarium(II)jodids in Trijodid und Samariummetall

Als wir reinstes Dijodid zur Bestimmung seiner Flüchtigkeit im Hochvakuum rasch auf 900° erhitzen und diese Temperatur einige

¹⁾ Die Versuche wurden unter Mitarbeit von Ing. HANS JAWUREK ausgeführt.

²⁾ W. PRANDTL u. H. KÖGL, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 270; W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 190.

Zeit beibehielten, zeigte sich an dem Quarzrohr eine dünne grüne Zone von Dijodid und daran anschließend, an den kälteren Stellen, ein dicker Beschlag von gelben Trijodid. Im Schiffchen war aus der Schmelze erstarrtes Dijodid zurückgeblieben und im Golde konnte zulegiertes Samariummetall nachgewiesen werden. Der Boden des Schiffchens war brüchig geworden, zeigte Ausblühungen, hatte eine weißliche Farbe angenommen und schmolz bereits beim Erhitzen auf Rotglut ab. Weder in der Ableitung zur Pumpe, noch in der gutgekühlten Falle konnten wesentliche Mengen von Jod beobachtet werden.

Zur näheren Untersuchung dieses Zerfalles des Dijodides änderten wir unsere bereits für den Abbau des Trijodids beschriebene Apparatur wie folgt ab: An Stelle des dickwan-

digen Goldschiffchens verwandten wir ein solches mit nur 0,8 mm Wandstärke. Dasselbe befand sich in einem Schiffchen aus Berliner Porzellan, das, wie wir uns besonders überzeugten, bei den Versuchen nicht korrodiert wurde. Das Goldschiffchen ragte mit seinen Rändern etwa 2 mm über das Porzellanschiffchen heraus. In dem ersteren befand sich eine gewogene

Menge von reinstem, analysiertem SmJ_2 . Die Schiffchen wurden bis an das zugeschmolzene Ende des Quarzrohres geschoben. Der Röhrenofen wurde durch einen Tiegelofen mit Platinheizwiderstand ersetzt, der mit Hilfe eines geeigneten Gestelles genau zentrisch über das Quarzrohr so weit geschoben werden konnte, daß sich gerade noch die Ösen der Schiffchen im Heizraume befanden. Der Ofen war dann mit zwei Asbestplatten verschlossen und der herausragende Teil des Quarzrohres wurde zur Herstellung eines engbegrenzten, starken Temperaturabfalles durch Aufblasen von Luft gekühlt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem in den Ofenraum knapp an das Quarzrohr anliegenden Thermoelement aus Nickel-Nickelchrom.

Das Goldschiffchen, dessen Gewicht bekannt war, wurde mit einer bestimmten Menge Dijodid gefüllt und die Schiffchen in das Quarzrohr eingeschoben und letzteres unter 0,01 mm Hg evakuiert. Nach dem Abfächeln des Rohres, um letzte Wasserreste zu entfernen, wurde der entsprechend angeheizte Tiegelofen übergeschoben und,

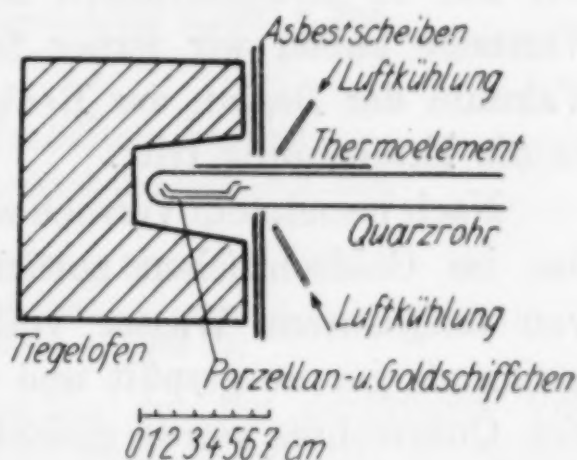


Fig. 4

nachdem die gewählte Temperatur in kürzester Zeit (etwa 3 bis 4 Minuten) erreicht war, dieselbe eine gewisse Zeit belassen. Dann wurde der Ofen weggeschoben, nach dem Erkalten des Quarzrohres die Pumpe abgestellt und dasselbe mit trockenem Stickstoff gefüllt.

Im Goldschiffchen befand sich dann aus der Schmelze erstarrtes SmJ_2 , kurz nach dem Schiffchen, noch in der heißen Zone, zeigte sich an den Wänden ein dünner, tiefgrüner Beschlag von Dijodid und darauf folgte, zonenartig begrenzt, an den kälteren Stellen ein dicker gelber Ring von SmJ_3 . Wir glauben annehmen zu sollen, daß der dünne Beschlag von SmJ_2 durch Spaltung des Trijodids entstanden ist, welches sich beim Zerfall des im Schiffchen befindlichen (II)Jodids gebildet hat. Eine Abscheidung von Jod konnten wir nur in unwesentlichen Mengen beobachten. Durch besondere Versuche haben wir ferner festgestellt, daß bei dem angegebenen Vakuum der Beginn der Reaktion $3\text{SmJ}_2 = \text{Sm} + 2\text{SmJ}_3$ bei 680° in die Erscheinung tritt.

Nach beendetem Versuch wurden die Schiffchen herausgenommen, das im Goldschiffchen zurückgebliebene SmJ_2 unter Verwendung von essigsauerm Wasser vollständig herausgelöst, das Schiffchen nochmals gut ausgespült und zur Analyse zerschnitten. Der Inhalt des Quarzrohres wurde gleichfalls aus demselben herausgelöst.

Man kennt so 1. das Gewicht des angewandten SmJ_2 . Es konnten ferner bestimmt werden, 2. die Mengen Sm und J, die in Form der Beschläge im Quarzrohr vorhanden waren und das Atomverhältnis Sm : J in denselben, 3. die Menge Sm, die im Goldschiffchen zurückgeblieben war, und 4. die Menge Sm, welche sich als Metall dem Golde zulegiert hatte. Es ließ sich somit eine Bilanz aufstellen, welche über das Schicksal des SmJ_2 bei den angewandten Versuchsbedingungen Aufschluß gab.

Von den zahlreichen, von uns bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Erhitzungsdauern ausgeführten Versuchen seien nur die nachstehenden hier angeführt:

a) Vakuum unter 0,01 mm; Erhitzung: in 5 Minuten auf 900° , 3 Stunden bei 900° .

1. Angewandt: 0,6253 g SmJ_2 entsprechend 0,2327 g Sm

2. Als Beschläge an der Wand des Quarzrohres:

0,1257 g Sm_2O_3 entsprechend 0,1084 g Sm.

0,4693 g AgJ

Sm : J = 1 : 2,77

3. Im Goldschiffchen als SmJ_2 :

0,0805 g Sm_2O_3 entsprechend 0,0694 g Sm.

4. Dem Golde des Schiffchens als Sm-Metall zulegiert:

0,0623 g Sm_2O_3 entsprechend 0,0537 g Sm.

Angewandt: 0,2327 g Sm als Jodür.

Zurückerhalten: $2 + 3 + 4 = 0,2315$ g Sm.

Sm als Beschläge im Quarzrohr: Sm.

Als Metall im Gold des Schiffchens = 2,02 : 1.

b) Vakuum unter 0,01 mm Hg; Erhitzung in 3 Minuten auf 600° , dann allmählich Temperatursteigerung in 15 Minuten um je 20° . Bei 680° zeigte sich der Beginn des Zerfalles des SmJ_2 durch Auftreten des gelben Beschlages. Dann rasch auf 800° , $1\frac{1}{2}$ Stunden bei dieser Temperatur und darauf $\frac{1}{4}$ Stunde bei 860° .

1. Angewandt: 0,6047 g SmJ_2 entsprechend 0,2250 g Sm.

2. Als Beschläge an der Wand des Quarzrohres:

0,0242 g Sm_2O_3 entsprechend 0,0209 g Sm.

0,0901 g AgJ

Sm : J = 1 : 2,76.

3. Im Goldschiffchen zurückgeblieben:

0,2212 g Sm_2O_3 entsprechend 0,1907 g Sm.

0,6013 g AgJ.

Sm : J = 1 : 2,02

4. Dem Gold des Schiffchens als Sm-Metall zulegiert:

0,0133 g Sm_2O_3 entsprechend 0,0115 g Sm.

Angewandt: 0,2250 g als Jodür.

Zurückerhalten: $2 + 3 + 4 = 0,2231$ g Sm.

Sm als Beschläge im Quarzrohr: Sm.

Als Metall im Gold des Schiffchens = 1,82 : 1.

Wir glauben hiermit in den Grenzen der bei derartigen Versuchen erzielbaren Genauigkeit die Zerfallerscheinungen des Samarium(II)jodids aufgeklärt zu haben.

6. Eigenschaften des Samarium(II)jodids

Bei der Reduktion des Jodids mit Wasserstoff, wie bei dem thermischen Abbau desselben, wird das Jodür als tiefgrüne, fast schwarze, aus dem Schmelzfuß erstarrte Masse erhalten.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes nahmen wir im Kreuzröhrenofen in der schon beschriebenen Anordnung¹⁾ vor. Allerdings hat dieselbe nur beschränkten Wert, da sich das Salz bereits unter seinem Schmelzpunkt disproportioniert. Immerhin konnten wir reproduzierbar feststellen, daß unter Stickstofffüllung Samarium(II)jodid bei 550° zu sintern beginnt. Bei 823 — 827° wird die Sinterung besonders deutlich und bei 840° ist das Salz vollkommen geschmolzen. Nach dem Erkalten konnten wir in den Röhrchen einen gelben Anflug von Trijodid beobachten. Das Supremaxglas war jedoch nicht sichtbar angegriffen.

¹⁾ G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 60.

Das Salz ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Beim Liegen an der Luft wird es schon nach wenigen Minuten rot, dann weiß und ist dabei in basisches Jodid der dreiwertigen Form übergegangen.

Im Wasser ist es mit tiefbordeauxroter Färbung leicht löslich. Die Lösung entwickelt Wasserstoff und entfärbt sich allmählich unter Abscheidung von basischem (III)Jodid, doch ist dieselbe, besonders wenn reines Salz gelöst wurde, viel beständiger, als jene des Chlorids. Beim Schütteln an der Luft tritt rasch Entfärbung ein. Gegenüber Wasserstoffionen ist die Lösung äußerst empfindlich. Sie entfärbt sich sofort unter Aufbrausen des entwickelten Wasserstoffs. Sulfat-Chromat- bzw. Phosphationen in neutraler Lösung fällen die entsprechenden Salze als feinkristalline, hellorange-gelbe Niederschläge, die recht beständig sind.

Messung des elektrolytischen Leitvermögens. Wir verwendeten die gebräuchliche, von KOHLRAUSCH angegebene Anordnung und maßen die Veränderung des Leitvermögens der Lösungen bei 0° und 25° mit der Zeit. Da das Jodür sich mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von unlöslichen basischen (III)Jodid zersetzt, mußte eine Abnahme des Leitvermögens mit der Zeit zu beobachten sein. Durch entsprechendes Schütteln vor jeder Messung haben wir vermieden, daß sich die Elektroden mit dem ausgefallenen Niederschlag bedeckten. Die Messungen wurden bis zur Entfärbung der Lösungen fortgesetzt. Die Ergebnisse wurden in Form von Kurven bereits auf S. 393 mitgeteilt. Da wir über Leitfähigkeitsmessungen an einer Reihe von seltenen Erdhalogeniden gesondert berichten werden, so verzichten wir hier auf eine ausführliche Wiedergabe der Einzelwerte.

7. Samarium(II)sulfat

Da das Sulfat sich auch unter Wasser langsam zersetzt, ist es zweckmäßig, zur Fällung luftfreie Lösungen bei guter Kühlung zu verwenden. Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß das aus der Jodürlösung mit Natriumsulfat bei 0° ausgefällte Sulfat sich ähnlich verhält, wie unter denselben Bedingungen ausgefälltes Bariumsulfat, also das Filtrieren zu lange Zeit beansprucht bzw. das Salz durch das Filter geht, verzichteten wir auf die Isolierung desselben in trockener Form und gewannen es durch Zentrifugieren.

Wir lösten im Zentrifugierröhrchen das Dijodid in möglichst wenig luftfreiem Wasser von 0°, fällten mit einer gekühlten, ge-

sättigten Lösung von Natriumsulfat und zentrifugierten. Nach Abgießen der Fällungslauge wuschen wir das hellorangerote Sulfat mehrmals unter Zentrifugieren mit Wasser, lösten es in verdünnter Salzsäure und bestimmten das Atomverhältnis $\text{Sm}:\text{SO}_4$. Dabei wurde erhalten:

Versuch 1: 0,1159 g Sm_2O_3 und 0,1393 g BaSO_4 ; $\text{Sm}:\text{SO}_4=1:0,898$.

Versuch 4: 0,1795 g Sm_2O_3 und 0,2147 g BaSO_4 ; $\text{Sm}:\text{SO}_4=1:0,898$.

Durch Waschen mit Alkohol und Äther gelingt es, das Salz in fester Form als hellorangerotes, feinkristallines Pulver zu erhalten, doch zeigte es sich, daß sich dasselbe bereits teilweise zersetzt hat. Das Sulfat ist im Wasser schwer, in Säuren leicht löslich. Die saure Lösung zeigt zunächst die rote Farbe des Sm(II) ions und entfärbt sich dann unter Wasserstoffentwicklung.

Herr Dr. Ing. GRUBITSCH hat uns bei den Versuchen wertvolle Hilfe geleistet und die Direktion der Deutschen Gasglühlicht-Auer-gesellschaft in Berlin hat uns freundlichst durch Überlassung von reinem Samariumoxyd unterstützt. Ihnen sei auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

Graz, Institut für anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, September 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1930.

Zur Molekularkinetik im Erweichungsgebiet der Gläser

Von G. TAMMANN

Mit einer Figur im Text

Im Temperaturintervall der Erweichung der Gläser nehmen die spezifische Wärme und die Volumenvergrößerung mit wachsender Temperatur stark zu, diese Zunahme vollzieht sich in einem Temperaturintervall von 2—10° bei Gläsern, die zwischen 0 und 100° erweichen. Man hat geglaubt, diese Änderungen auf Polymerisationen beim Erstarren zu Glas zurückführen zu können. Die Fähigkeit, sich zu polymerisieren, ist aber erfahrungsgemäß nur bei Stoffen von bestimmter Konstitution zu finden, sie ist also eine individuelle Eigenschaft, während jene Änderungen unabhängig von der molekularen Konstitution auftreten. Die Erstarrung einer hochviskosen Flüssigkeit zu Glas ist ein reversibler Vorgang, während Polymerisationsreaktionen, die in einem kleinen Temperaturintervall umkehrbar sind, bisher nicht aufgefunden wurden. Außerdem wird die Fähigkeit, sich zu polymerisieren, durch Fremdstoffe stark beeinflusst, während die Änderungen der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten sowohl bei chemisch einheitlichen Stoffen als auch binären und polynären Mischungen auftreten, was mit der Empfindlichkeit der Polymerisationsreaktionen gegenüber Fremdstoffen nicht zu vereinigen ist. Will man bei der Polymerisationshypothese bleiben, so hat man für die Erstarrung zu Glas anzunehmen, daß die sie verursachende Polymerisation im Gegensatz zu bekannten sehr schnell verläuft und in einem kleinen Temperaturintervall reservibel ist.

Für die Änderungen der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten bei der Erstarrung zu Glas ist charakteristisch, daß diese Änderungen sich in einem kleinen Temperaturintervall vollziehen, in dem sich das Volumen nur sehr wenig ändert, in dem sich also auch die mittleren Abstände der Moleküle voneinander nur sehr wenig ändern. Diese Änderungen sind in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Die relative Änderung von v : $\frac{v_{t_2} - v_{t_1}}{\frac{v_{t_2} + v_{t_1}}{2}}$ im Intervall t_1

bis t_2 schwankt mit der Natur des Stoffes von 0,0008 bis 0,006 (sie beträgt für Selen 0,00079, für Salicin 0,00568, für Piperin 0,00441, für Brucin 0,00358 und für Kolophonium 0,00043). Daher darf man das Anwachsen von dv/dt im Erweichungsintervall nicht auf eine Vergrößerung der Schwingungsamplituden der Moleküle zurückführen, sondern es muß hier eine andere Änderung in dem Bewegungszustande der Moleküle angenommen werden.

Da im Glaszustande die Moleküle sich nicht um bestimmte Achsen drehen können, worauf die erzwungene Doppelbrechung der Gläser deutet, im flüssigen Zustande sie aber auch rotieren, worauf das schnelle Abklingen der in ihnen erzeugten Doppelbrechung weist (MAXWELL-KUNDT), so liegt die Annahme nahe, daß bei t_1 die ersten Moleküle im Glase zu rotieren beginnen, denen bei geringer Temperatur-

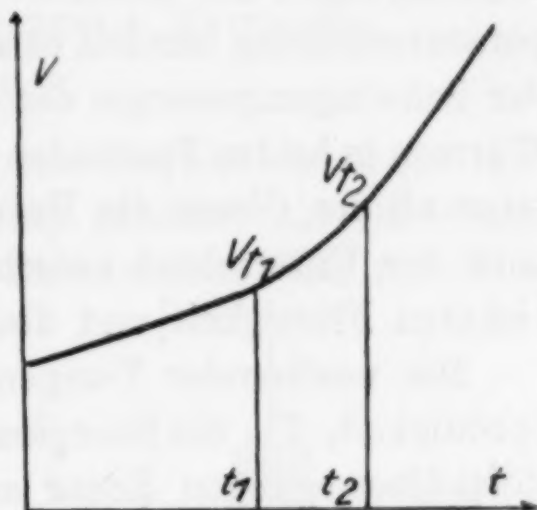


Fig. 1

erhöhung die andern folgen, bis bei t_2 alle Moleküle rotieren, wodurch der hochviskose Stoff die wesentlichen molekularen Eigenschaften einer Flüssigkeit erhalten hat. Mit dieser Auffassung stimmt überein die sehr geringe Volumenvergrößerung im Intervall $t_2 - t_1$. Zur Ermöglichung von Rotationen der Moleküle genügt ein sehr geringes Abrücken derselben voneinander.

Im Temperaturintervall des Eintritts der Molekülrotationen wächst die spezifische Wärme des Glases, die nur sehr wenig größer ist als die des Kristalls, um etwa die Hälfte ihres Betrages an, um dann mit wachsender Temperatur um etwa 50° sehr langsam anzusteigen. Im Glase wird durch Wärmezufuhr die Schwingungsenergie der einzelnen Atome des Moleküls erhöht, das Molekül als solches tritt energetisch noch nicht in Erscheinung. Das Erweichungsintervall kann als Geburtstemperatur des Moleküls betrachtet werden, weil es erst in ihm zu selbständiger rotatorischer Bewegung erwacht, seine mittleren Weglängen sind anfangs sehr gering und wachsen mit der Temperatur erst weit über dem Schmelzpunkt zu größeren Beträgen an.

Der Wärmeinhalt eines Kristalls ist nur wenig kleiner als der des Glases bei derselben Temperatur, erst vom Erweichungsintervall an wächst diese Differenz proportional mit der Temperatur. Diese Differenzen sind angenähert gleich dem Zuwachs der Rotationsenergie.

Die Frage, warum erst im Erweichungsintervall die Molekülrotationen auftreten, kann dahin beantwortet werden, daß bei Temperaturen unterhalb desselben die Moleküle sich berühren, oder daß die zwischen ihnen vorhandenen Kraftfelder ihre Rotationen behindern.

Im Kristall und im Glase kann der Energiebetrag, der auf die Schwingungen der Moleküle entfällt, nur sehr gering sein, bei Temperaturerhöhung handelt es sich hier fast ausschließlich um Erhöhung der Schwingungsenergie der Atome, daher sind auch die spezifischen Wärmen in beiden Zuständen fast dieselben, erst wenn im Erweichungsintervall des Glases die Rotationsenergie der Moleküle hinzukommt, wird der Unterschied zwischen den spezifischen Wärmen der hochviskosen Flüssigkeit und des Kristalls erheblich.

Mit wachsender Temperatur nehmen von der des Verlustes der Sprödigkeit, T_g , die Energien der translatorischen und der rotierenden Molekülbewegungen linear zu, und die Viskosität η nimmt außerordentlich schnell ab nach der Formel:

$$\log \eta = -A + \frac{B}{T - T_g},$$

entsprechend dem Anwachsen der Beweglichkeit der Moleküle.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1930.

Die Bildungswärme von Fluoroxyd

Von H. v. WARTENBERG und GERTRUD KLINKOTT

Mit 3 Figuren im Text

§ 1. LEBEAU und DAMIENS¹⁾ haben eine bequeme Methode angegeben, das F_2O zu erhalten. Wir haben gesucht, die Bildungswärme dieser merkwürdigen Verbindung festzustellen. Während der Ausarbeitung erschien eine ausführliche Arbeit von RUFF²⁾, die zum Teil dasselbe Thema behandelt.

Um das F_2O zu bereiten, wurde nach LEBEAU F_2 durch verdünnte NaOH-Lauge geleitet. Wir stellten das F_2 auch nach dem LEBEAU'schen Verfahren aus KF , $3HF$ dar, das gegenüber der Entwicklung aus $KFHF$ den großen Vorteil hat, schon bei etwa 100° zu arbeiten. Da LEBEAU die Apparatur nur angedeutet hat, mußte ihre best funktionierende Anordnung erst ausprobiert werden.

Das Salz kam in einen ganz aus hartgelötetem Kupfer bestehenden Topf von etwa 2 mm Wandstärke. Der Deckel ruht lose auf 3 in der oberen Rinne mit einem Brei aus Flußspat und Stärke eingekitteten Flußspatstücken. Die Ni-Anode aus 3 mm Ni-Draht wird nur am äußersten Ende angegriffen, so daß durch die Aufwindung desselben eine längere Lebensdauer erreicht wurde und sie etwa 2 bis zur Erschöpfung des Salzvorrates betriebene Elektrolysen aus-

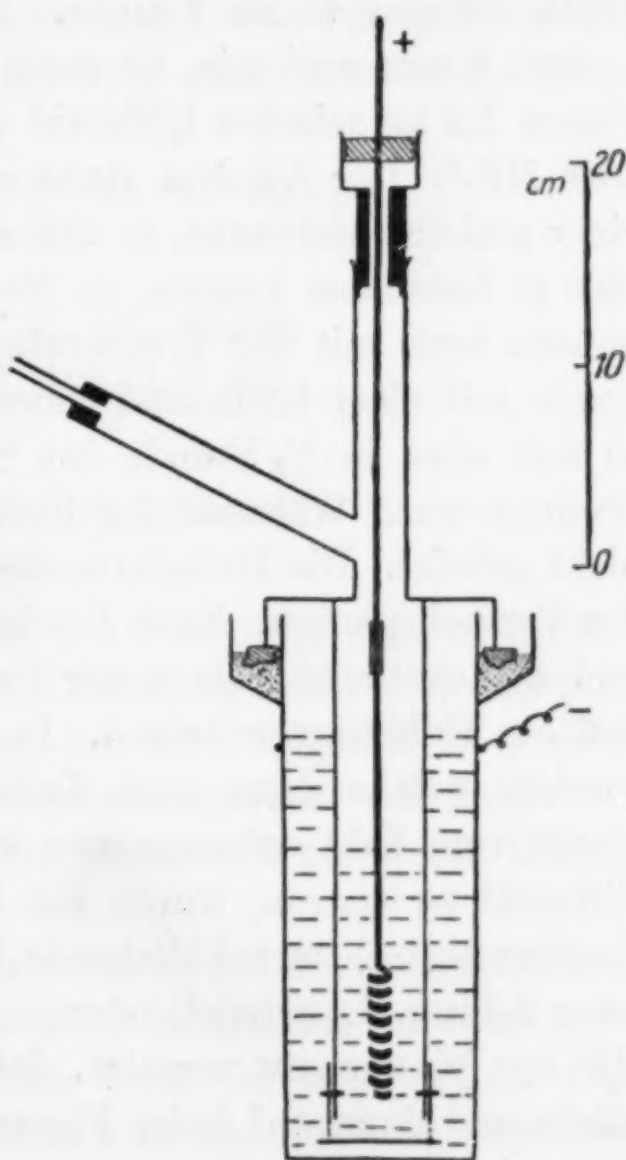


Fig. 1

¹⁾ LEBEAU u. DAMIENS, Compt. rend. 185 (1927), 652; 188 (1928), 1253.

²⁾ RUFF, Z. anorg. u. all. Chem. 190 (1930) 257.

hielt. Dann kann leicht eine neue Anode in die verbindende Kupferhülse gesteckt werden. Die Schmelze hat die Eigenschaft, zu spritzen und zu kriechen. Daher ist die Isolation so hoch oben angebracht in dem dickwandigen Kupferaufsatz, der mit Bleiglätte-Glycerin in das obere Rohr eingedichtet und am besten nach jeder Erschöpfung mit einer kräftigen Zange herausgedreht und frisch ausgewaschen wird. Der derbe Flußspatpfropfen ist mit demselben Kitt befestigt. Das die Anode umhüllende Kupferrohr trägt unten eine mit Kupferkeilen an 3 Streben befestigte Kupferplatte zum Schutz gegen aufsteigenden Wasserstoff. Dies ist wegen des großen freibleibenden Salzquerschnittes die beste Einrichtung. Der Topf ist absichtlich so hoch gemacht, um das F_2 mit etwa 10 cm Wasserdruck entwickeln zu können. Die Ableitungsröhren müssen mindestens 6 mm weit sein, da stets Salz mitgerissen wird. Zur Füllung dienen 1,2 kg reinstes Bifluorid und 300 g frisch destillierte wasserfreie HF.¹⁾ Der Apparat stand auf einer elektrischen Heizplatte auf einer groben Tafelwaage, so daß man leicht aus der Gewichtsabnahme (300 g) feststellen konnte, ob Neufüllung erforderlich war und nicht unnütz hoch mit der Temperatur ging. Zu Beginn eines Versuches wurde mit einer horizontal gerichteten Bunsenflamme nachgeholfen, so daß etwa in $\frac{1}{2}$ Stunde das Salz geschmolzen und auf 70—100° erwärmt war. Während der Elektrolyse mit etwa 4—5 Amp. wurde nicht geheizt. Die Heizplatte diente nur zum Flüssighalten während der Versuchspausen. Nach Erschöpfung wurde der Deckel abgehoben und das restliche Salz unter Umschwenken erstarren gelassen, so daß ein Hohlraum entstand. In diesen konnte frische HF gegossen werden, welche dann nach Zudecken mit einem Kupferblech über Nacht vom Salz aufgenommen wurde. Um an dem reinen Cl-freien Bifluorid zu sparen, wurde das bei der Destillation des HF in der Kupferretorte¹⁾ zurückbleibende Fluorid in Wasser aufgelöst und in einer 2-Liter-Mg-Schale²⁾ oder in einer Cu-Schale mit so viel 40%iger HF von KAHLBAUM versetzt, daß die Lösung Lackmus entschieden rötete und dann auf freier Flamme, soweit es ohne starkes Spritzen ging, eingedampft, die Salzmasse zerschlagen und auf einer großen, mit Gas auf 150° geheizten, 2 cm dicken Al-Platte getrocknet.

§ 2. Es wurden bei dieser Gelegenheit auch Versuche darüber angestellt, ob das Salz $KF \cdot 3HF$ eine definierte Molekülverbindung

¹⁾ Vgl. RUFF, Die Chemie des Fluors (Springer, 1920), S. 44.

²⁾ Zu beziehen von I. G. Farbenindustrie A.-G., Bitterfeld.

wie KFHF darstellt. Dazu kam das Salz in ein mit aufgelötetem Kupferdeckel mit Kupferrohr verschlossenes Pt-Reagenzglas, das in verschiedene temperierte Bäder gesteckt werden konnte. An dieses Kupferrohr war ein Hahn zum Abpumpen und ein Quecksilbermanometer als Nullinstrument gekittet. Der HF-Druck wurde in üblicher Weise durch einen mit einem großen Hg-Manometer gemessenen Luftdruck kompensiert. Indem man von einem Salz mit etwas überschüssiger HF ausging, wurde bei bestimmter Temperatur erst etwas HF abgepumpt, der Druck gemessen, wieder gepumpt und wieder der Druck gemessen und zugeesehen ob der sich nach mehrmaligem Abpumpen einstellende Druck auch konstant blieb. Vorversuche mit KFHF ergaben nach 5 Stunden bei 231° C 57 mm, bei 282° 142 mm, während HILDEBRAND und SIMON¹⁾ 50 und 125 mm gefunden hatten. Mit dem Salz KF 3HF fand man nach jedesmaligem Abpumpen die Drucke:

bei 100° (korr.) = 47, 36, 28, 28, 28 mm

mit neuer Salzfüllung

bei 100° (korr.) = 41, 31, 28, 28 mm

bei 151° (korr.) = 137, 128, 129 mm

mit neuer Salzfüllung

bei 150° = 145, 130, 129 mm

bei 100° = 28 mm.

Die Gleichgewichtsdrucke für $t = 100^\circ \div 28 \text{ mm}$, $t = 150^\circ \div 130 \text{ mm}$, sind also unabhängig von der Menge des Bodenkörpers, der somit eine definierte Verbindung darstellt. Zugleich ist ersichtlich, daß bei höchstens 100° Elektrolysiertemperatur des Salzes das F₂ nur wenig HF beigemischt enthält, das sich leicht durch flüssige Luft ausfrieren läßt.

§ 3. Das entwickelte F₂ trat wie die zweite Figur zeigt, durch einen Kupferhahn und ein weites Cu-Rohr (gegen das Zurücksteigen) durch ein 6 mm weites Cu-Rohr etwa 6 cm tief unter 4% NaOH-Lauge in eine Glasflasche, die mit Picein an das Cu-Rohr angekittet war. Alle Stunden wurde die F₂-Entwicklung unterbrochen und die NaOH-Lauge gewechselt. Das erhaltene etwa 15%ige Gas wurde in einem Glasgasometer über Wasser gespeichert, worin in 8 Tagen sein Gehalt durch spontanen Zerfall um einige Prozent abnahm. Das Gas enthielt den für unsere Messungen unschädlichen Sauerstoff. Es konnte in einer Waschflasche in flüssiger Luft kondensiert

¹⁾ HILDEBRAND u. SIMON, Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926), 915.

werden und durch etwa viertelstündiges Abpumpen dieser Flüssigkeit an der Wasserluftpumpe sein Gehalt bis auf 75% angereichert werden.

Zur Gehaltsbestimmung und zur Untersuchung darüber, ob das Gas auch der Formel F_2O entsprach, wurde es mit saurer KJ-Lösung in Berührung gebracht: $F_2O + 4HJ = 4J + 2HF + H_2O$, die Jodmenge titriert und das Restgasvolumen gemessen. Einfach ließ sich

das in dem bekannten A. W. HOFMANN'schen Vorlesungsapparat nach der Fig. 2 machen, indem das Gas in dem geteilten Schenkel über Wasser abgemessen, KJ einfließen gelassen und die Verkleinerung des Volumens bestimmt wurde, worauf der Inhalt abgelassen und titriert wurde. Bei genaueren Versuchen wurde das Gas in einen im Wasserbad stehenden 500 cm³ Kolben gefüllt, der Druck mit einem Hg-Manometer gemessen, KJ zugelassen und die Jodmenge gemessen. Stets stimmte die Volumenabnahme mit der Jodmenge auf $\pm 1\frac{1}{2}\%$ überein, so daß später nur mehr die volumetrische Analyse benutzt wurde. Ebenso wurde mit diesem Apparat festgestellt, daß die viel langsamer verlaufende Reaktion mit NaOH gemäß der Gleichung: $F_2O + 2NaOH = 2NaF + H_2O + O_2$ ohne Volumenänderung verlief.

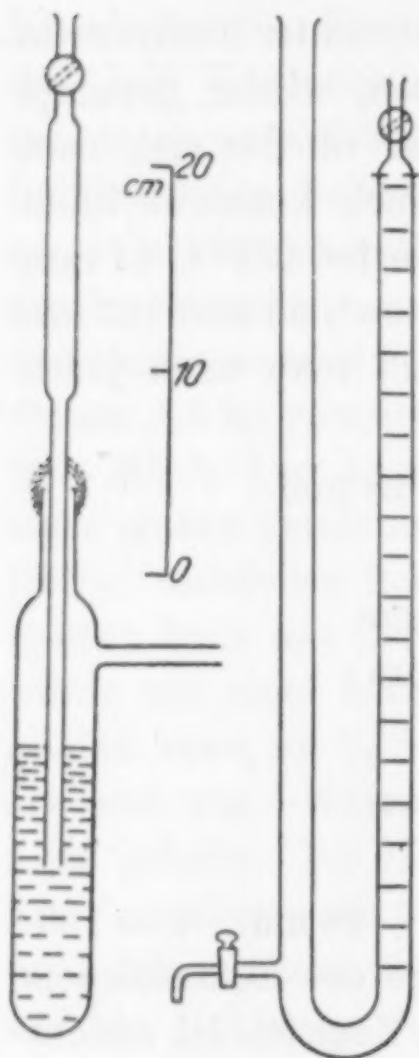


Fig. 2

In demselben Apparat konnte überdies festgestellt werden, daß das trockene 25%ige Gas, über verdünnter H_2SO_4 abgesperrt, nicht explodierte als durch eine Leydener Flasche verstärkte Funken zwischen eingeschmolzenen Pt-Drähten übersprangen. Wurde aber Wasser zur Absperrung genommen, so traten bei 12%igem Gas schwache, vom 25%igen ab bis 70%igen heftige Explosionen auf, die oft das Wasser aus dem anderen Schenkel herausschleuderten oder die Röhren zertrümmerten. Bei brauchbaren Versuchen wurde der Restgehalt des Gases von F_2O durch KJ aus der Volumenabnahme bestimmt, wobei sich herausstellte, daß auch von hochprozentigem Frischgas nur etwa 80–90% bei der Explosion vernichtet wurden, bei den schwächeren Explosionen des verdünnteren, aber nur etwa die Hälfte. Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Explosionsfähig-

keit ist bei F_2O klar, da das bei der Zersetzung von F_2O freiwerdende Fluor mit dem Wasserdampf heftig reagiert und diese freiwerdende Wärme die Zersetzung weiteren F_2O 's beschleunigt.

§ 4. Zu thermochemischen Messungen genügt aber diese Reaktion nicht, da man zu große Gefäße brauchen würde, um genügende Wärmeeffekte zu erzielen. Es mußten daher andere Reaktionen gesucht werden, wobei sich herausstellte, das sich das F_2O merkwürdig reaktionsträge verhielt.

1. KOH und NaOH. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Formel $F_2O + 2NaOH = 2NaF + H_2O + O_2$, wie aus der strengen Volumkonstanz hervorging. Beim Ansäuern der Lösung und Versetzen mit Jodkalistärke trat keine Spur von Bläuung ein, Salze von Fluorsauerstoffsäuren hatten sich also nicht gebildet.

2. HCl reagierte quantitativ nach: $F_2O + 4HCl = 2HF + H_2O + 2Cl_2$. Die Reaktion verläuft aber sehr träge. HBr wird schnell nach demselben Schema zerlegt und HJ sehr rasch. Eine AgCl-Aufschwemmung wurde nicht verändert.

3. Reduzierende Stoffe wie Zn, Na_2SO_3 , $SnCl_2$, $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$, As_2O_3 absorbierten langsam nicht nur F_2O , sondern auch O_2 .

4. NH_4OH reagiert nicht bloß unter N_2 -Abscheidung, sondern dieses wird noch zu HNO_3 oxydiert, wie mit Diphenylamin nachgewiesen wurde.

5. C_6H_6 und Benzin absorbierten das F_2O quantitativ. Beim Benzol ließ sich nachweisen Hydrochinon und Chinon, aber kein Phenol und Brenzkatechin. Benzin roch ranzig.

Es kommen für thermochemische Umsetzungen also nur der Umsatz mit HBr und HJ sowie KHO in Frage.

§ 5. Die Versuchsanordnung war in allen Fällen dieselbe. In einem 1-Liter-Dewargefäß voll Wasser, das elektrisch gerührt wurde, stand eine Glasspirale (8 Windungen eines 1,5 cm weiten Rohres) mit einer engen Düse unten, gefüllt mit den betreffenden Lösungen, durch welche das F_2O -haltige Gas geleitet wurde, nachdem unter Durchleiten von Luft zur inneren Rührung die Temperaturkonstanz erreicht war. Die Temperaturerhöhungen wurden mit einem kalibrierten Beckmannthermometer gemessen, der Wasserwert mit elektrischer Heizung und einem Silberkoulometer¹⁾ bestimmt. Die Temperaturkorrektur aus dem Gange geschah nach der genauen Methode von BILTZ.²⁾

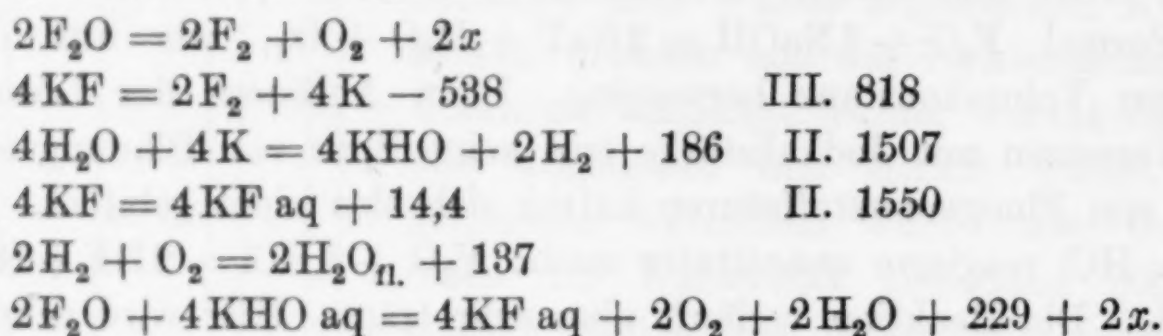
¹⁾ v. WARTENBERG u. SCHÜTZE, Z. Elektrochem. 36 (1930), 256.

²⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 8.



Das einströmende Gas passierte 2 Blasenähler mit der auch in der Spirale enthaltenen 40%igen KHO-Lauge, um H₂O-Verdampfung oder Kondensation im Kalorimeter zu vermeiden. Das Maß des Umsatzes (etwa $\frac{2}{3}$ des eingeleiteten Gases) gab die Gewichtszunahme der Spirale abzüglich des Gewichtes des freiwerdenden O₂.

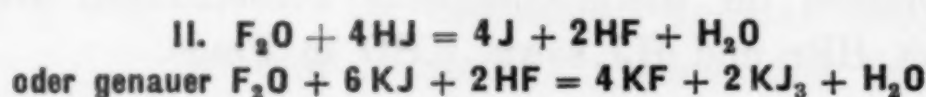
Die Berechnung erfolgte mit den Daten des LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, die Zitate (Bandzahl und Seite) sind beigelegt. Die benötigten Wärmetönungen sind:



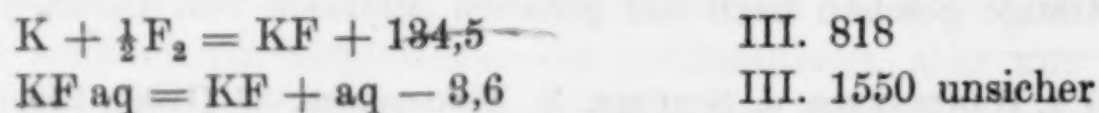
Die gesuchte Zersetzungswärme x ist also $\frac{Q - 229}{2}$, wenn Q die gemessene Wärmetönung ist. Diese wurde gefunden:

Wasserwert in g	Korrektur von Δt	Δt korr. in °C	Gewichts- zunahme in mg	Q Kal.	x Kal.
1028	- 0,033	0,395	73,3	248	+ 9,5
1028	+ 0,010	0,346	61,2	255	+ 13
1028	- 0,011	0,526	94,5	252	+ 11,5
1028	+ 0,001	0,293	52,8	251	+ 11

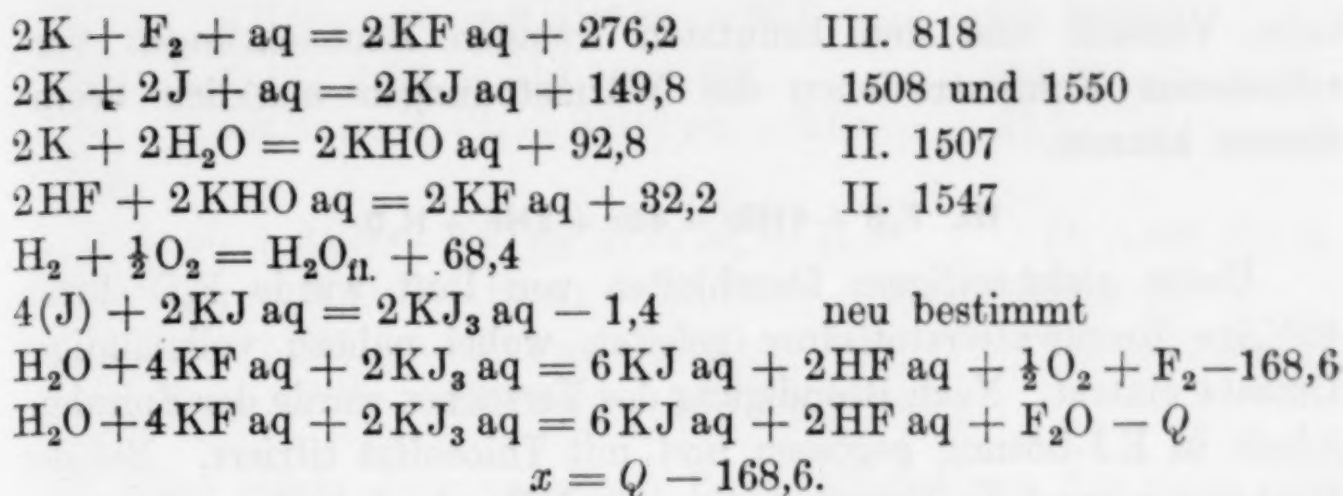
Demnach ergab sich im Mittel $x = + 11,5 \pm 2$ kcal.



In die innen paraffinierte Glasspirale kam eine Lösung von 20 g KJ, 2 cm³ 40% HF und 90 cm³ H₂O. Die gebildete Jodmenge wurde titriert. Das eingeleitete F₂O wurde völlig umgesetzt. Die Berechnung war sehr umständlich und eine Größe, die Wärmetönung: $2(\text{J}) + 2\text{KJ aq} = 2\text{KJ}_3 \text{ aq}$, mußte kontrolliert werden. BERTHELOT¹⁾ fand in zwei Versuchen für diese Reaktion - 0,78 kcal. Wir fanden bei Einhalten derselben Konzentrationen wie beim Hauptversuch in saurer Lösung in 3 Versuchen - 0,73 kcal, bestätigten also die alte Zahl. Die benötigten Wärmetönungen sind:



¹⁾ BERTHELOT, Ann. chim. phys. 21 (1880), 377.

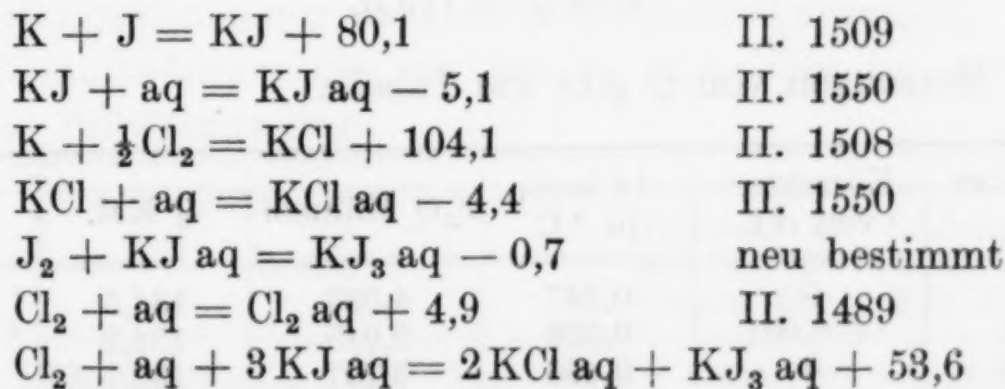


Die Messungsergebnisse für Q zeigt folgende Tabelle:

Wasserwert in g	Korrektur von Δt	korr. in $^{\circ}C$	Titrierte F_2O Millimol	Q Kal.	x Kal.
986,2	- 0,011	0,751	4,243	176,6	+ 8,0
983,2	- 0,001	0,759	4,275	174,6	+ 6,0
1001	- 0,003	0,626	3,509	178,6	+ 10,0
996,8	- 0,009	0,355	2,010	176,4	+ 7,8

$$x = + 8,0 \pm 2 \text{ kcal.}$$

Die Sicherheit dieses umständlichen Berechnungsweges ließ sich dadurch kontrollieren, daß an Stelle von F_2O mit Luft verdünntes Cl_2 durch den Apparat, gefüllt mit HCl angesäuerter KJ -Lösung, geschickt wurde, wobei die Berechnungsdaten die folgenden sind:

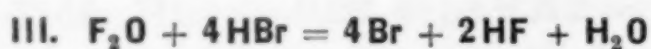


Experimentell wurde anstatt dieser Wärmetönung gefunden:

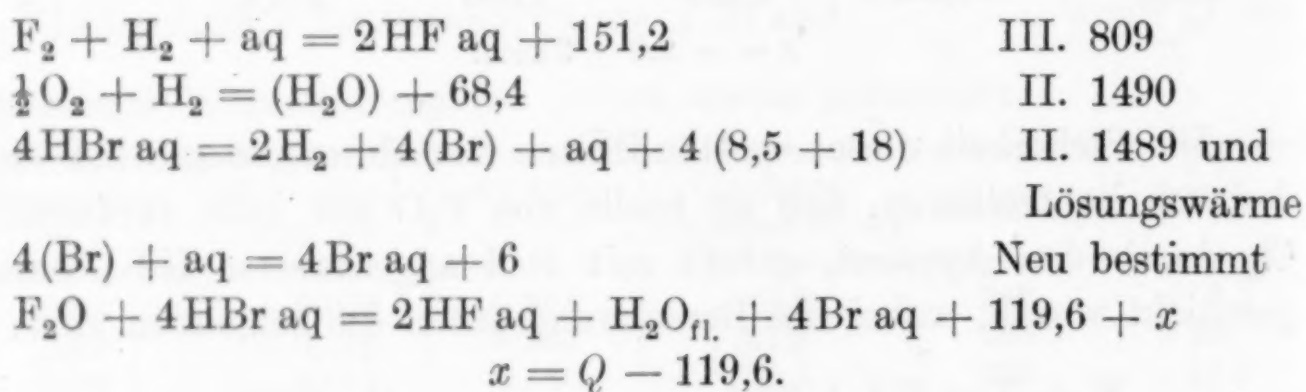
Wasserwert in g	Korrektur von	Korr. in $^{\circ}C$	Cl_2 Millimol	Q Kal.
1001	- 0,005	0,654	12,66	51,7
996,7	+ 0,001	0,388	7,64	50,6
990	+ 0,001	1,224	23,26	52,1
995,5	- 0,011	0,309	5,940	51,9

Es resultiert also $+ 51,6 \pm 1 \text{ kcal}$, d. h. 4% zu wenig gegenüber der Berechnung. Die Methode ist also ziemlich brauchbar, aber unbefriedigend, da zuviel Glieder vorkommen, bei denen die

beim Versuch und den benutzten fremden Beobachtungen verschiedenen Konzentrationen die Wärmetönungen merklich beeinflussen können.



Unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft wurde F_2O durch 45%ige Bromwasserstoffsäure geleitet, wobei nahezu vollständiger Umsatz eintrat. Nach Beendigung des Versuches wurde der Spiraleninhalt in KJ-Lösung gegossen und mit Thiosulfat titriert. Bei der Reaktion nimmt die Konzentration der HBr ab, d. h. deren Lösungswärme muß berücksichtigt werden, welche sich aus den verschiedenen Messungen L.-B.-R. II. 1558 interpolieren läßt für die hier benutzte Konzentration zu 18,0 kcal. Ferner mußte die Lösungswärme von (Br) in 45%iger HBr bestimmt werden. Zwei Versuche ergaben + 1,5 kcal. pro 1 Br gegenüber 0,55 kcal. in Wasser. Der sehr viel einfacheren Berechnung der Wärmetönung liegen zugrunde:

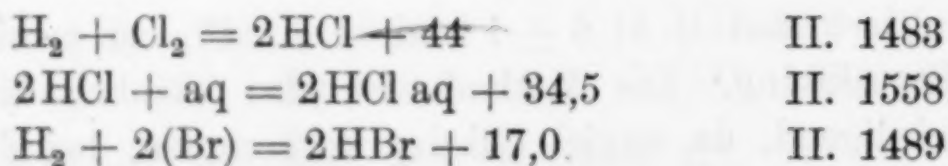


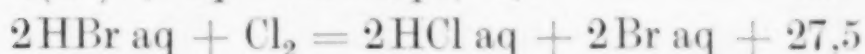
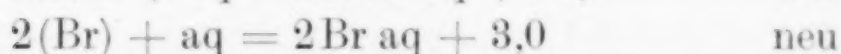
Die Messungen von Q gibt die Tabelle:

Wasserwert in g	Korrektur von Δt	Δt korr. in °C	F_2O Millimol	Q Kal.	x Kal.
1004	0	0,547	4,093	134,5	14,9
992,4	+ 0,001	0,398	2,945	134,2	14,6
991,8	0	0,496	3,707	132,7	13,1
997,5	+ 0,001	0,427	3,136	135,9	16,3
995,9	- 0,001	0,406	3,012	134,5	14,9

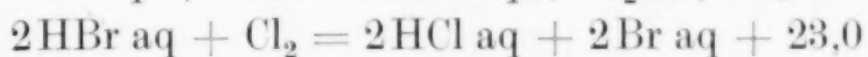
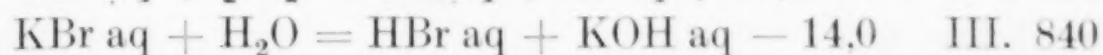
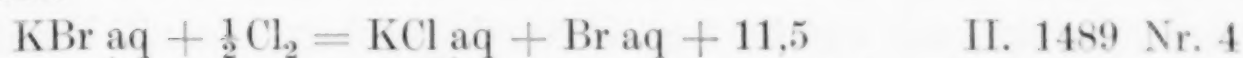
Es resultiert $x = + 14,8 \pm 1,7$ kcal.

Zur Kontrolle wurden dieselben Versuche anstatt mit F_2O mit Cl_2 durchgeführt. Die Berechnung der dabei zu erwartenden Wärmetönungen läßt sich auf 2 verschiedenen Wegen durchführen mit folgenden Daten:





oder:



Also schon diese einfachen Berechnungen aus für recht sicher gehaltenen Daten differieren um 18%! Die direkte Beobachtung ergab demgegenüber:

Wasserwert in g	Korrekt. von Δt	Δt korr. °C	Cl ₂ Millimol	Q Kal.
956,4	0	0,235	9,077	24,8
978,2	- 0,011	0,311	12,21	24,9
980,2	+ 0,001	0,343	13,75	24,4

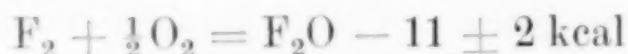
Der gefundene Wert $24,7 \pm 0,3$ liegt also zwischen den zu erwartenden und spricht zugunsten der für F₂O angewandten Methode.

§ 6. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der verschiedenen Messungen zusammengestellt zugleich mit dem eingangs erwähnten Wert von RUFF unter Nr. 4. Bei sämtlichen Versuchen wird eine große Wärmetönung gemessen, von der die gesuchte F₂O-Bildungswärme nur einen kleinen Bruchteil ausmacht. Je größer diese Gesamtwärmemenge ist, um so ungenauer ist natürlich die gesuchte Teilwärmemenge.

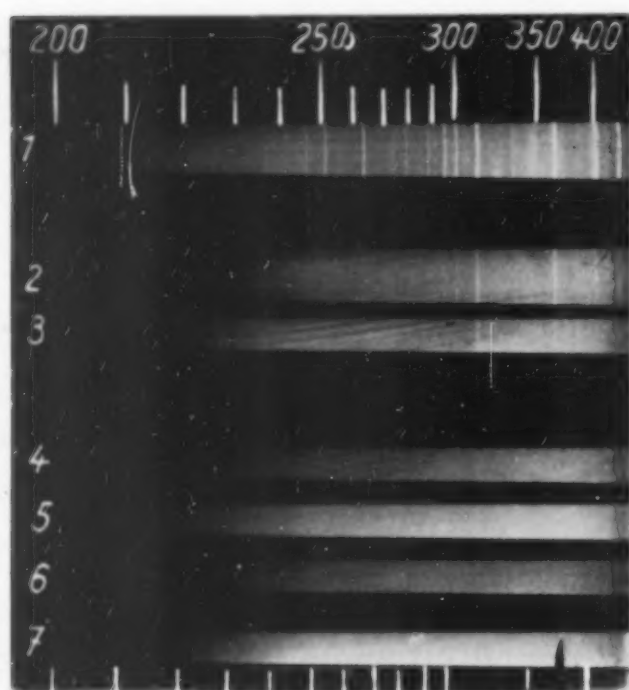
Nr.	Gew.	Reaktion	Gemess. Gesamtwärmetönung Kal.	Bildungswärme von F ₂ O Kal.	Zahl der Mess.
1	3	$2\text{KOH} + \text{F}_2\text{O} = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	126	$-11,5 \pm 2$	4
2	2	$6\text{KJ} + \text{F}_2\text{O} + 2\text{HF} = 4\text{KF} + \text{H}_2\text{O} + 2 \cdot \text{KJ}_3$	177	$- 8,0 \pm 2$	4
3	3	$4\text{HBr} + \text{F}_2\text{O} = 2\text{HF} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{Br}$	134	$-14,8 \pm 1,7$	5
4	1	$2\text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{F}_2\text{O} = 2\text{NaF} + 3\text{H}_2\text{O}$	255	$- 4,6 \pm 2$	2

Das Gesamtergebn ist nicht erfreulich. Dies wird erklärlich, wenn man die in § 5, III. mit Cl₂ und HBr ausgeführten Berechnungen betrachtet, wo die Differenzbildung auch anscheinend gut bekannter Zahlen zu erheblichen Unterschieden führte. Offenbar sind diejenigen Zahlen die unsichersten, die große Ballastwärmen enthalten wie Nr. 2 und 4. Zu Nr. 2 war ferner eine relativ umfang-

reiche Heranziehung fremder Daten erforderlich, bei Nr. 1 dagegen keine. Nr. 4 folgt aus bloß 2 Messungen und hat die weitaus größte Ballastwärme, allerdings ohne fremde Zahlen. Wir glauben daher, bei einer Mittelung unbedingt den Werten verschiedene Gewichte beilegen zu müssen, wie in der Tabelle angegeben. Damit kommt der Mittelwert heraus:



§ 7. Diese Bildungswärme ist also etwas kleiner als die Hälfte derjenigen von Cl_2O (-24 kcal)¹⁾ und dem entspricht auch die ganz erheblich höhere Stabilität sowohl gegen Erhitzung durch



	Belicht.
1 = Luft	600 sec.
2 = F_2O , 60%ig	600 „
3 = F_2O nach 13 stünd. Stehenlass.	600 „
4 = nach 1 stündiger Belichtung .	120 „
5 = nach 1 stündiger Belichtung .	600 „
6 = nach weiterer 1 stünd. Belicht.	120 „
7 = nach weiterer 1 stünd. Belicht.	600 „

Fig. 3

Funken wie die chemische. Das flüssige Cl_2O ist eine der gegen Erschütterung usw. empfindlichsten Substanzen, während das flüssige F_2O , allerdings bei -183° , anscheinend harmlos ist. Das Cl_2O hydratisiert sich mit der größten Intensität, das F_2O praktisch gar nicht. Das Cl_2O ist lichtempfindlich, das F_2O nicht merklich. Dies zeigte sich als 60%iges Gas in 10 cm langer Schicht in ein 2 cm weites mit Quarzkristallplatten verschlossenes Glasrohr gefüllt und mit einer ein kontinuierliches Spektrum ausstrahlenden Wasserstoffröhre nach BAY & STEINER²⁾ und einem kleinen FUESS'schen Quarzspektrograph aufgenommen gemacht wurden. Das Gas absorbiert das kurzwellige Licht bis herauf zu 2150 \AA , wie die auf mit Schmieröl sensibilisierter Platte aufgenommene Photographie (Fig. 3) zeigt. Ließ man nun eine Stunde lang die mit 200 mA belastete Wasserstoffröhre das Gas beleuchten und photographierte wieder, so ließ sich keine Spur von F_2 -Absorption bei 2900 \AA ³⁾ entdecken

¹⁾ BRAUNE u. MAYER, Diss Hannover 1924: $-24,9 \text{ kcal}$; BOOK u. BOWEN, Journ. chem. Soc. London **127** (1925), 342; $-23,5 \text{ kcal}$.

²⁾ BAY u. STEINER, Z. Physik **59** (1930), 48, Fig. 1.

³⁾ H. v. WARTENBERG u. B. TAYLOR, Göttinger Nachr. 1930, S. 121.

und die Absorption bei 2150 nahm anscheinend nicht ab. Auch eine weitere Stunde Belichtung zersetzte kein F_2O .

Zusammenfassung

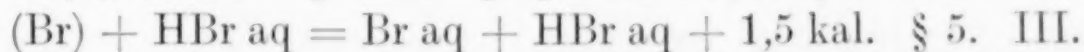
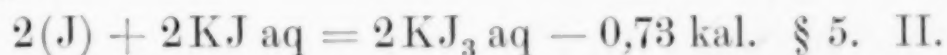
1. Ein Apparat zur Darstellung von F_2 nach LEBEAU wird beschrieben. § 1.

2. Durch Abbauprobungen wurde gezeigt, daß das Salz $KF \cdot 3HF$ eine definierte Verbindung ist. § 2.

3. Die Darstellung und einige Eigenschaften von F_2O werden festgestellt. § 3 und 4.

4. Die Bildungswärme von F_2O wird nach 3 verschiedenen Methoden zu -11 kcal. bestimmt. § 5.

5. Nebenher werden neu gemessen bzw. kontrolliert die Wärmetönungen



6. F_2O absorbiert das kurzwellige Ultraviolett, wird aber nicht durch Licht zersetzt. § 7.

Wie mit Dank erwähnt, standen uns bei dieser Arbeit Mittel aus der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften zur Verfügung.

Danzig, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1930.

Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumpererrhenat

Von N. A. PUSCHIN und P. S. TUTUNDŽIĆ

Kaliumpererrhenat KReO_4 , welches wir für die Bestimmungen der elektrolytischen Leitfähigkeit gebrauchten, haben wir von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, die für seine große Reinheit garantierten, erhalten. Es sind dies kleine, weiße Kristalle, welche das Licht ziemlich stark brechen.

Wegen ziemlich geringer Löslichkeit des Kaliumpererrhenats im Wasser — bei 20° löst sich etwa 1% — wurde die Leitfähigkeit seiner wäßrigen Lösungen nur für kleine Konzentrationen bestimmt. Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen ausgeführt, und zwar eine bei den Temperaturen von 18° und 25° und die andere bei 30° und 40° . Vorher wurde die Eigenleitfähigkeit des Wassers, welches zum Lösen des Salzes gebraucht wurde, bestimmt, und entsprechende Korrekturen an den Resultaten der Bestimmungen ausgeführt. Die erhaltenen Resultate zeigen die Tab. 1—3. In den Tabellen bedeuten:

m = die Anzahl der Grammoles im Liter der Lösung, k = spezifische und λ = molekulare Leitfähigkeit, l = die Beweglichkeit des Ions ReO_4' und α = Dissoziationsgrad des gelösten Salzes.

Tabelle 1
Temperatur 18°

m	$k \cdot 10^6$	λ	l	α
0,02	1923	96,1	36,5	0,862
0,01	1009	100,9	40,2	0,905
0,005	519	103,8	42,0	0,930
0,002	211	105,5	42,7	0,946
0,001	108	108,0	44,7	0,968
0,0005	55	110,0	46,3	0,986
0	(Graphisch extrapol. \sqrt{m})	111,5	46,9	—

Bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit wurde nach den Bestimmungen von HÖNIGSCHMID und SACHTLEBEN¹⁾ das Atom-

¹⁾ HÖNIGSCHMID u. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 309.

Tabelle 2
Temperatur 25°

m	$k \cdot 10^6$	λ	l	α
0,02	2248	112,4	45,5	0,894
0,01	1164	116,4	47,6	0,926
0,005	596	119,2	49,0	0,948
0,002	243	121,5	49,8	0,966
0,001	124	124,0	51,5 (?)	0,986
0	(Graphisch extrapol. \sqrt{m})	125,7	51,3	—

Tabelle 3

m	$k \cdot 10^6$		λ		α	
	30°	40°	30°	40°	30°	40°
0,04174	5067	5976	121,4	143,2		
0,01391	1797	2134	129,2	153,4		
0,00696	929	1106	133,5	159,0		
0,00348	469	559	134,8	160,7		
0,00174	240	286	138,0	164,4		
0,00087	123	146	141,4	167,9		
0	(Graph. extrapol. \sqrt{m})		141,8	169		

Interpolierte Werte

0,04	4866	5736	121,6	143,4	0,86	0,85
0,02	2510	2976	125,5	148,8	0,89	0,88
0,01	1308	1556	130,8	155,6	0,92	0,92
0,005	670	799	134,0	159,8	0,95	0,95
0,002	274	327	137,2	163,6	0,97	0,97
0,001	140	167	140,6	167,1	0,99	0,99
0	(Graph. extrapol. \sqrt{m})		141,8	169		

gewicht des Rheniums zu 186,31 genommen, wonach das Molekulargewicht des Kaliumpererrhenats KReO_4 289,41 beträgt.

Die molekulare Leitfähigkeit für die unendliche Verdünnung wurde nach der KOHLRAUSCH'schen Quadratwurzelregel zu $\lambda_\infty = \lambda_m + K \sqrt{m}$ berechnet. Durch graphische Extrapolation (Abszisse \sqrt{m} , Ordinate λ_m) wurden für die Temperaturen 18, 25, 30 und 40° folgende Werte erhalten: $\lambda_\infty^{18^\circ} = 111,5$; $\lambda_\infty^{25^\circ} = 125,7$; $\lambda_\infty^{30^\circ} = 141,8$ und $\lambda_\infty^{40^\circ} = 169$.

In den Tab. 1 und 2 ist außer der spezifischen und molekularen Leitfähigkeit auch die Beweglichkeit des Ions ReO_4' bei 18 und 25° angeführt. Sie wurde aus der molekularen Leitfähigkeit berechnet, wobei für die Beweglichkeit des Ions K' für verschiedene Konzentrationen bei 18° die Werte von KOHLRAUSCH¹⁾ und bei 25° von LORENZ und MICHAEL²⁾ gebraucht wurden. Wie man aus den Tab. 1

¹⁾ KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte (1916), 214.

²⁾ LORENZ u. MICHAEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **116** (1921), 161.

und 2 ersieht, gehört das Ion ReO_4' unter die weniger beweglichen anorganischen Ionen. Seinem Zahlenwert nach ist die Beweglichkeit des Ions ReO_4' merklich kleiner als die Beweglichkeit des Ions MnO_4' und ziemlich nahe den Beweglichkeiten der Ionen F' und BrO_3' .

Vergleicht man die Beweglichkeiten verschiedener einwertiger Ionen bei der Konzentration von 0,0005 Grammoll pro Liter mit den Beweglichkeiten derselben Ionen bei unendlicher Verdünnung, so bemerkt man, daß bei 18° die erste bei den meisten anorganischen einwertigen Ionen die zweite um etwa 1,5—2% übertrifft, wie man aus der unten angeführten Tabelle ersieht, die nach den aus KOHLRAUSCH und HOLBORN¹⁾ genommenen Werten zusammengestellt ist.

Ion	l_0	$l_{0,0005}$	Δ in %	Ion	l_0	$l_{0,0005}$	Δ in %
F'	46,6	45,8	1,7	Li'	33,4	32,8	1,8
Cl'	65,5	64,4	1,7	Na'	43,5	42,8	1,6
Br'	67,6	66,5	1,7	K'	64,6	63,7	1,4
J'	66,5	65,3	1,8	Cs'	68,0	66,9	1,6
OH'	174	171	1,7	Ag'	54,3	53,1	1,8
SCN'	56,6	55,7	1,6	TI'	66,0	64,8	2,3
ClO_3'	55,0	54,0	1,8	H'	315,0	312	1,0
NO_3'	61,7	60,8	1,5				
JO_3'	33,9	31,1	2,4				

Bei der Konzentration 0,0005 hat die Beweglichkeit des Ions ReO_4' bei 18° den Wert von 46,3. Wenn man nach der oben angeführten Tabelle annimmt, daß die Beweglichkeit des Ions ReO_4' bei unendlicher Verdünnung den obigen Wert um 1,7% übertrifft, wie das bei dem nach dem absoluten Wert am nächsten stehenden Ion F' der Fall ist, so bekommen wir für die Beweglichkeit des Ions ReO_4' bei 18° den Wert von 47,1.

Die Beweglichkeit des Ions K' beträgt bei 18° $l_x = 64,6$. Wenn man diesen Wert von demjenigen, den wir für die molekulare Leitfähigkeit des KReO_4 bei unendlicher Verdünnung durch die graphische Extrapolation bekommen haben, subtrahiert, so bekommt man für die Beweglichkeit des Ions ReO_4' bei unendlicher Verdünnung folgenden Wert: $111,5 - 64,6 = 46,9$, welcher sehr nahe dem oben angeführten $\lambda_x^{18^\circ} = 47,1$ liegt.

J. und W. NODDAK²⁾ haben die molekulare Leitfähigkeit der Perheniumsäure HReO_4 in verschiedenen Konzentrationen bei 22° bestimmt. Wir haben aus ihren Daten durch die graphische Extra-

¹⁾ KOHLRAUSCH u. HOLBORN, l. c.

²⁾ J. u. W. NODDAK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1.

polation nach der Quadratwurzelregel die molekulare Leitfähigkeit der Perrheniumsäure bei unendlicher Verdünnung berechnet und haben den Wert $\lambda_x^{22^\circ} = 391$ bekommen. Die neuesten Werte für die Beweglichkeit des Ions H^+ , die KRAUS und KURTZ¹⁾ bei 18 und 25° bekommen haben, betragen: $l_{H^+}^{18^\circ} = 315,6$ bzw. $l_{H^+}^{25^\circ} = 349,95$. Daraus berechnet sich durch Interpolation für 22° der Wert $l_{H^+}^{22^\circ} = 335,2$. Wenn man diesen Wert von 391 subtrahiert, so bekommt man für die Beweglichkeit des Ions ReO_4' $l_x^{22^\circ} = 55,8$.

Bei der Interpolation unserer Werte für die molekulare Leitfähigkeit des Kaliumperrhenats ($\lambda_x^{18^\circ} = 111,5$, $\lambda_x^{25^\circ} = 125,7$) bekommt man bei 22° den Wert $\lambda_x^{22^\circ} = 119,6$. Andererseits findet man bei KOHLRAUSCH²⁾ für die Beweglichkeit des Ions K^+ bei 18° $l_x^{18^\circ} = 64,6$ und den Temperaturkoeffizienten $c = 0,0217$. Daraus berechnet sich die Beweglichkeit des Ions K^+ bei 22° $l_{22^\circ}^k = 64,6 (1 + 0,0217 \cdot 4) = 70,2$ und danach die Beweglichkeit des Ions ReO_4' bei 22° $l = 119,6 - 70,2 = 49,4$, ein Wert, der sich bedeutend von demjenigen unterscheidet, den wir oben aus den Daten von J. und W. NODDAK berechnet haben.

Wenn man aber für die molekulare Leitfähigkeit der Perrheniumsäure $HReO_4$ bei 22° und unendlicher Verdünnung denjenigen Wert annimmt, den J. und W. NODDAK für die verdünnteste Lösung, die sie untersuchten, bekommen haben, nämlich für $m = 0,00059$, $\lambda = 385$, so bekommt man für die Leitfähigkeit des Ions ReO_4' bei 22° aus den NODDAK'schen Daten einen Wert, der sehr nahe dem unsrigen liegt, nämlich $l_{ReO_4} = \lambda - l_{H^+} = 385 - 335,2 = 49,8$.

In den Tab. 1—3 ist der Dissoziationsgrad α des Kaliumperrhenats in verschiedenen Verdünnungen angeführt. Er wurde nach der Formel $\alpha = \lambda_v / \lambda_x$ berechnet. Aus den Tabellen ersieht man, daß der Dissoziationsgrad des Kaliumperrhenats in verdünnten Lösungen bei der Temperaturerhöhung von 18—40° anwächst.

Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit zwischen 18 und 40° wurde nach der Formel $\frac{1}{k_{18}} \cdot \frac{k_{40} - k_{18}}{22}$ berechnet. Für die Konzentration $m = 0,01$ beträgt er 0,0247, und für die Konzentration $m = 0,001$ hat er den Wert von 0,0248.

¹⁾ KRAUS u. KURTZ, Journ. Amer. Chem. Soc. 44 (1922), 2443.

²⁾ KOHLRAUSCH, l. c.

Zusammenfassung

Es wurde die spezifische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen des Kaliumpererrhenats KReO_4 bei 18, 25, 30 und 40° und für verschiedene Konzentrationen von 0,04—0,0005 Grammoll pro Liter bestimmt, und die molekulare Leitfähigkeit und der Dissoziationsgrad des Salzes sowie die Beweglichkeit des Ions ReO_4' bei verschiedenen Konzentrationen bei 18 und 25° und der Temperaturkoeffizient für die Konzentrationen 0,01 und 0,001 berechnet.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch bei dieser Gelegenheit der Verwaltung des Fonds Luka Čelović, die uns die Mittel zur Anschaffung dieses teureren Präparates gegeben hat, unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Belgrad, Universität, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Fakultät.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1930.

